

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON

par

Marcel FERRIN

1^{re} THESE

RECHERCHES SUR LES SYNTHESSES d'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES A L'AIDE DES MELANGES
D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGENE

2^e THESE

Proposition donnée par la faculté :

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES CHIMIQUES RESULTANT DE PLUSIEURS
REACTIONS INDEPENDANTES ET SIMULTANÉES

Soutenues le 5 Janvier 1949 devant la Commission d'examen.

Président : M. M. PRETTRE

Examineurs : MM. R. PARIS

J. COLONGE

N° D'ORDRE : 120

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON

par

Marcel FERRIN

1^{re} THESE

RECHERCHES SUR LES SYNTHESES d'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES A L'AIDE DES MELANGES
D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGENE

2^e THESE

Proposition donnée par la Faculté :

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES CHIMIQUES RESULTANT DE PLUSIEURS
REACTIONS INDEPENDANTES ET SIMULTANEEES

Soutenues le 5 Janvier 1949 devant la Commission d'examen.

Président : M. M. PRETTE

Examineurs : MM. R. PARIS

J. COLONGE

°
° °
°



UNIVERSITE de LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN.

Assesseur

M. EYRAUD.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraire

MM. VESSIOT.

DULAC.

VANEY.

MEUNIER Louis.

MM. SIRE.

FROMAGEOT.

TRAVERS.

LOCQUIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.

DOUIN, Botanique.

DEJARDIN, Physique.

SOLLAUD, Zoologie.

THIBAUD, Physique expérimentale.

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

THORAL, Géologie.

DOEUVRE, Chimie organique.

PRETTRE, Chimie Industrielle.

KÜLNER, Botanique.

COURTY, Chimie physique.

CORDIER, Physiologie.

MALECOT, Mécanique rationnelle.

PARIS, Chimie Minérale.

AUMERAS, Chimie physique.

DE LARAMBERGUE, Zoologie.

Maîtres de conférences et chargés de cours.

MM. BERNARD, Physique.

MEUNIER Paul, Chimie Biologique.

GILLES, Botanique.

MOUSSA, Physique.

MM. BENARD, Chimie.

VIRET, Géologie.

CHATELET, Mathématiques.

COLONGE, Chimie.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.

MAYET, Anthropologie.

M^{me} CHAIX, Chimie biologique.

MM. STRIFFLING, Météorologie.

M^{me} PELLETTIER, Géologie.

M^{me} ETASSON, Zoologie.

M. VAUTIER, Zoologie.

Secrétaire

M. ROUX.

A mon Maître

A ma famille



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0073

Les recherches résumées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de Lyon.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur M. PRETTE pour les suggestions et les conseils judicieux qu'il m'a constamment prodigués.

Que Monsieur Ch. EICHNER, chef du Laboratoire à l'époque où ce travail fut entrepris, trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard pendant toute la durée de sa présence à Lyon.

Je tiens à remercier le Service de Recherches de l'Office National Industriel de l'Azote à Toulouse, qui a permis la réalisation matérielle de ces recherches.

Chapitre Premier

PROCEDES ACTUELS DE SYNTHESE ALIPHATIQUE

Les réactions catalytiques de transformation des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, qui s'étaient limitées pendant vingt ans à la seule synthèse du méthane découverte par Sabatier et Senderens (¹), se sont rapidement développées durant les vingt cinq dernières années, d'abord avec la mise au point de la synthèse du méthanol, mais surtout grâce aux travaux que dirigea F. Fischer à l'Institut de Recherches sur le charbon de Mülheim.

C'est entre 1923 et 1926 que parurent les premiers résultats de Fischer et Tropsch (²). Ils donnèrent naissance au procédé industrialisé dès 1934 par la Ruhr-Chemie A. G. et destiné principalement à fournir des combustibles liquides.

A l'heure actuelle, de nombreuses techniques opératoires permettent d'obtenir un grand nombre de molécules aliphatiques, hydrocarbures et alcools surtout. Seulement tous les procédés, la synthèse de l'alcool méthylique donne un produit presque pur. Tous les autres conduisent à une gamme plus ou moins étendue de substances et ils ne se distinguent entre eux que par la prédominance de tel type de molécules : lourds ou légers, saturés ou éthyléniques, chaînes droites ou chaînes ramifiées. Dans quelques cas, la synthèse s'oriente vers les molécules cycliques, naphènes ou même aromatiques.

La technique la plus répandue fait appel aux catalyseurs au cobalt utilisés vers 190°C, soit sous la pression atmosphérique, soit sous quelques 10 ou 12 atmosphères (synthèse à pression moyenne). Le nickel peut remplacer le cobalt dans les masses de contact, mais l'affinité de cet élément pour l'oxyde de carbone n'est pas sans inconvénient grave. Les hydrocarbures gazeux ne constituent qu'une faible fraction des produits finaux qui sont essentiellement liquides et solides. La pression favorise la formation de molécules lourdes et diminue le pourcentage d'éthyléniques.

L'emploi de masses de contact au fer conduit à des résultats un peu différents. La température est plus élevée, 220 à 240°C, et en général le rendement ne devient comparable à celui du procédé précédent qu'en

ayant recours à une pression d'au moins cinq atmosphères. La teneur en hydrocarbures éthyléniques est le plus souvent assez forte, au moins pour les produits légers et moyens. Une autre différence importante est que l'oxygène est alors éliminé sous forme d'anhydride carbonique et non d'eau comme le fait un catalyseur au cobalt ou au nickel.

Trois autres procédés ont été plus ou moins complètement étudiés à Mülheim. Le plus ancien permet la formation préférentielle de paraffines solides, mais il exige l'emploi de catalyseurs au ruthénium et des pressions comprises entre 100 et 200 atmosphères à 200°C (Fischer et Pichler ⁽³⁾). La synthèse préférentielle d'isoparaffines très légères (isobutane principalement) a été réalisée à petite échelle également sous forte pression, 300 atmosphères, mais à température relativement élevée (450°C), quelque peu supérieure à celle de la synthèse des alcools. Elle a lieu en présence de masses de contact formées d'alumine pure ou additionnée d'oxyde de zinc ou de thorine ⁽⁴⁾. Enfin la synthèse d'aromatiques et de naphthènes, du reste avec un très faible rendement, a été observée sur des catalyseurs aux oxydes de chrome et de molybdène à 475-500° sous une pression d'au moins 30 atmosphères ⁽⁵⁾.

Toutes ces techniques paraissent devoir subir une évolution très prochaine grâce à l'emploi des catalyseurs "fluides" récemment mis au point par l'industrie américaine du pétrole.

Les principales difficultés rencontrées dans la réalisation du seul procédé industrialisé qui fait appel aux catalyseurs à base de cobalt, portent sur les points suivants.

1 - L'élaboration des masses de contact est délicate. Deux constituants au moins paraissent absolument indispensables à l'obtention de catalyseurs dotés d'une activité importante, d'une part la silice introduite sous forme de kieselguhr convenablement sélectionné et relativement bien épuré, d'autre part l'élément actif qui est le plus souvent du cobalt, mais pourrait être aussi du nickel. La présence à plus faible dose de substances comme la thorine, l'alumine, l'oxyde manganéux, paraît indispensable à une activité prolongée des masses de contact.

Les conditions de précipitation, de lavage, de séchage comme celles du traitement réducteur par l'hydrogène influent également sur l'efficacité du catalyseur.

II - Une masse de contact au cobalt ou au nickel fraîchement réduite se révèle souvent avoir, au début de son emploi, un pouvoir hydrogénant trop élevé qui a pour conséquence de transformer la majeure partie ou même la totalité des réactifs en méthane. Ce n'est qu'après un certain temps de fonctionnement que la synthèse des homologues supérieurs l'emporte progressivement sur celle du méthane mais sans jamais empêcher complètement la formation de ce gaz.

Lorsque cette évolution est terminée, on constate que l'activité du catalyseur est anormalement faible. Sous la pression atmosphérique, une caisse de catalyse de $11,9 \text{ m}^3$ contenant trois tonnes de catalyseur, ne peut traiter plus de 1500 m^3 à l'heure de gaz de synthèse, soit une vitesse spatiale horaire de 126, et le taux de conversion en hydrocarbures n'excède guère 65 %.

III - Au cours de la synthèse sous la pression atmosphérique, l'activité d'un catalyseur baisse régulièrement. On remédie partiellement à ce grave inconvénient par une élévation progressive de la température, par exemple de 180 à 200° , et par une réduction du débit, de 1500 à $500 \text{ m}^3/\text{h}$. pour le récipient mentionné plus haut.

Néanmoins, au bout d'une à trois semaines, il faut procéder à un lavage du catalyseur par un solvant pour retrouver sensiblement l'activité de départ. Le lavage élimine les produits de synthèse que leur trop faible volatilité empêche de quitter la surface du catalyseur. Un "lavage" à l'hydrogène pur vers $200-210^\circ\text{C}$ a le même effet.

Les régénérations du catalyseur ne sont pas nécessaires dans la synthèse sous pression moyenne car dans ce cas le catalyseur fonctionne toujours en étant revêtu d'une couche de cires fondues à travers laquelle diffusent réactifs et produits.

IV - La forte exothermicité des réactions exige des précautions particulières pour maintenir la température à la valeur désirée. Toute surchauffe portant un catalyseur au cobalt au-delà de $220-230^\circ$ entraîne un changement total de la transformation qui n'engendre plus que du méthane.

Il n'y a encore qu'un nombre relativement limité de travaux scientifiques publiés qui soient susceptibles d'apporter les éclaircissements sur ces observations et de constituer l'ébauche d'une explication cohérente du mécanisme de la synthèse Fischer.

I - En ce qui concerne l'élaboration des catalyseurs, les méthodes assez diverses données dans la littérature scientifique et les recettes extrêmement nombreuses que l'on trouve dans de multiples brevets, paraissent relever du plus complet empirisme.

Quelques clartés dans ce domaine ont été apportées par une très brève publication de Vissor et de Lange ⁽⁶⁾ qui ont constaté, par examen aux rayons X, une structure lamellaire de masses de contact au nickel. Les diagrammes assez flous obtenus ne correspondent ni au réseau du nickel, ni à celui de son oxyde, mais sont semblables à ceux des hydrosilicates de nickel synthétiques, substances formées de feuillets constitués de couches de groupements SiO_4 et de couches de groupements $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Ces résultats militent en faveur d'une combinaison au moins partielle de la silice du kieselguhr avec les oxydes métalliques présents dans les masses de contact. La réduction, en laissant les atomes de nickel à la place qu'ils occupaient dans les plans de l'hydrosilicate, ne permet pas la formation de cristaux assez développés de cet élément pour en faire apparaître le diagramme X.

Ainsi que le fait remarquer Craxford ⁽⁷⁾, il faut, pour réduire un catalyseur Fischer au cobalt ou au nickel, utiliser des températures très supérieures à celles exigées pour la réduction d'oxydes ou carbonates des mêmes métaux, et ce fait est un second argument de poids en faveur d'une combinaison entre la silice et les oxydes métalliques.

Le même auteur a mesuré par adsorption d'azote à -195°C la surface spécifique des masses de contact au cobalt. Il a obtenu des valeurs de 130 à 140 m^2/g . alors que le kieselguhr de départ n'a qu'une surface spécifique de 30 m^2/g . ^(a).

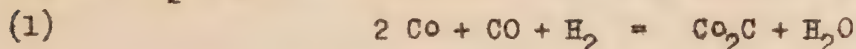
Ce fait doit être interprété, à la lumière des recherches en cours de Teichner ⁽⁸⁾, comme l'indication d'une structure lacunaire du catalyseur après réduction. Mais il ne faudrait pas y voir une confirmation de la structure feuilletée de l'hydrosilicate, car les travaux de Teichner démontrent que l'azote ne s'adsorbe pas à -195° entre les

^(a) Pour les surfaces spécifiques des catalyseurs avant et après réduction, comme de leurs constituants, voir Anderson et collaborateurs ⁽¹⁸⁾

feuillets de substances analogues, mais uniquement à la surface des particules et dans leurs pores.

II - Les variations du pouvoir hydrogénant des catalyseurs en fonction de leur âge et de la température, ont été étudiées avec précision par Craxford ⁽⁹⁾ à l'aide de la réaction de conversion du parahydrogène. La prédominance du méthane dans les produits de réaction correspond à une grande aptitude à convertir le parahydrogène. Cette aptitude décroît dès que la synthèse évolue vers la formation d'hydrocarbures supérieurs.

Craxford interprète ces résultats par l'existence de deux types de centres actifs. Le premier type, constitué par les atomes de cobalt métallique, existe seul dans le catalyseur fraîchement réduit. Il est très hydrogénant et engendre uniquement du méthane. Le second type, moins hydrogénant, serait constitué par des molécules de carbures métalliques (Co_2C) qui se formeraient durant la synthèse grâce à la réaction:



et diminueraient le nombre de centres du premier type, s'opposant ainsi à la formation préférentielle du méthane.

L'hétérogénéité des propriétés adsorbantes d'un catalyseur Fischer fraîchement réduit a été mise en évidence par Prettre et Goepfert ⁽¹⁰⁾. Il existe donc des plages très avides d'hydrogène et sans doute capables d'engendrer du méthane, alors que d'autres plages ne fixent que difficilement le même réactif et devraient donc être plus aptes à une hydrogénation moins poussée.

Un catalyseur vieilli a beaucoup moins d'affinité pour l'hydrogène car ses plages tendent vers une affinité moyenne qui devrait être compatible avec la synthèse des hydrocarbures supérieurs et non avec celle du méthane [Goepfert ⁽¹¹⁾].

L'impossibilité d'obtenir autre chose que du méthane dès que la masse de contact est portée au-delà de 230 ou 250°C, doit être rapprochée du changement du mécanisme d'adsorption de l'hydrogène aux mêmes températures que Goepfert ⁽¹¹⁾ a mis en évidence sur les catalyseurs préparés et utilisés dans le présent travail.

III - Le lavage à l'hydrogène de catalyseurs recouverts de cires a évidemment pour résultat de provoquer la dissociation hydrogénante plus

ou moins poussée de ces molécules trop lourdes, selon un processus inverse de celui qui entraîne la formation de chaînes aliphatiques durant la synthèse. Une certaine rétrogradation de l'évolution chimique qu'a pu subir le catalyseur n'est pas non plus à exclure. Le carbure résultant de la réaction (1) peut être partiellement réduit. De plus, Goepfert ⁽¹¹⁾ a confirmé que du carbone déposé sur ce catalyseur s'hydrogène très lentement.

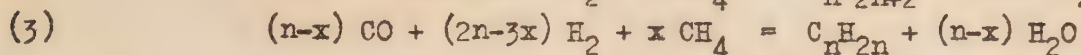
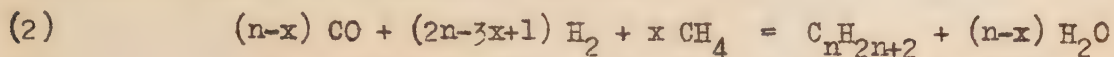
IV - L'exothermicité des réactions de la synthèse est essentiellement due à la formation des molécules d'eau ou de gaz carbonique. Elle est du reste d'autant plus grande que la molécule aliphatique est plus légère, donc maximum pour le méthane. Il est évident que si elle entraîne une surchauffe capable de porter la masse de contact au delà d'une certaine limite, la synthèse ne fournit plus alors que du méthane.

La première solution qui se présente à l'esprit pour limiter une conséquence aussi fâcheuse, consiste à diluer les réactifs par un gaz inerte. Mais en dehors des répercussions sur la production d'une installation industrielle, les expériences de Fujimura et Tsuneoka ⁽¹²⁾, comme de Tsuneoka et Murata ⁽¹³⁾ paraissent condamner cette solution, car ces chercheurs ont obtenu des rendements en huile par mètre cube de gaz de synthèse, qui diminuaient quand augmentait la dilution de ces gaz par l'azote, l'anhydride carbonique et même le méthane.

Les résultats antérieurs de Prettre ⁽¹⁴⁾ avaient montré que diverses masses de contact employées dans les transformations d'hydrocarbures ont, en phase adsorbée, une concentration élevée en radicaux méthyles et méthylènes. Cet auteur en avait déduit la possibilité d'accroître cette concentration par addition de méthane aux réactifs. Le méthane adsorbé sous forme de ces radicaux ne se retrouvant qu'en partie dans les produits finaux de l'évolution, le même gaz introduit devrait logiquement s'adsorber et, à l'interface, participer plus ou moins à la formation des chaînes aliphatiques, dans les limites permises par la thermodynamique.

Mais les limitations thermodynamiques imposent en règle générale de faire réagir le méthane sous forte pression. Pour éviter d'avoir recours à la pression, il faut faire appel à une réaction de formation ou de transformation d'hydrocarbures se produisant sous la pression ordinaire avec une forte diminution d'énergie libre. C'est le cas de la syn-

thèse Fischer qui permet d'espérer la réalisation, avec un bon rendement dès la pression ordinaire, des réactions :



à condition de ne pas choisir un taux de substitution trop élevé du méthane (¹⁵).

Il est clair que l'exothermicité de ces réactions est très inférieure à celle des réactions usuelles du procédé Fischer ($x=0$) et que l'on peut envisager de limiter ainsi efficacement les dangers d'échauffement si préjudiciables à la synthèse.

Bien que les résultats de Tsunoka et de ses collaborateurs paraissent rendre problématique la réalisation des réactions précédentes, l'emploi des mélanges ternaires $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{CH}_4$ nous a semblé mériter une étude plus complète et plus systématique dans le but de vérifier si les conceptions de Prettie, déduites de travaux portant sur des opérations catalytiques assez différentes de celles de la synthèse Fischer, sont applicables à celle-ci.

Le présent travail a donc été abordé tout d'abord en vue de confirmer ou d'infirmer cette possibilité de participation du méthane. Les résultats obtenus dans ce domaine nous ayant révélé que cette participation dépendait tant des conditions d'évolution de la réaction durant les premières heures ou les premiers jours d'emploi d'un catalyseur fraîchement réduit, que des méthodes d'élaboration des masses de contact, nous avons poursuivi nos recherches en examinant ces deux aspects de la synthèse.

Chapitre Second

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'appareillage utilisé a été conçu pour l'étude des réactions de la synthèse Fischer classique ou de sa variante selon les réactions (2) et (3) impliquant la participation du méthane. Les expériences ont toujours lieu, quelle que soit la masse de contact au nickel employée, à la pression atmosphérique et à une température voisine de 200°C, le débit global des réactifs étant compris entre un et quatre litres à l'heure.

Préparation des réactifs - L'hydrogène employé est le gaz industriel fabriqué par voie électrolytique et comprimé à 150 kg./cm². Il contient de un à deux pour cent d'oxygène dont on le débarrasse par passage sur de la tournure de cuivre ou de l'amiante platinée portée vers 300°C dans le four F.

Le méthane est du gaz naturel de Saint-Marcet comprimé à 100 kg./cm². Il contient environ 5 % d'homologues supérieurs que l'on élimine par passage sur une colonne de charbon actif D maintenue à la température ordinaire. Cette colonne est fréquemment régénérée en la chauffant vers 200° sous vide pendant environ huit heures. Des analyses effectuées à l'appareil d'Orsat au moment de la mise en route de chaque nouveau tube de ce gaz, ont montré que ce traitement donne du méthane pratiquement pur (1 à 2 % d'azote).

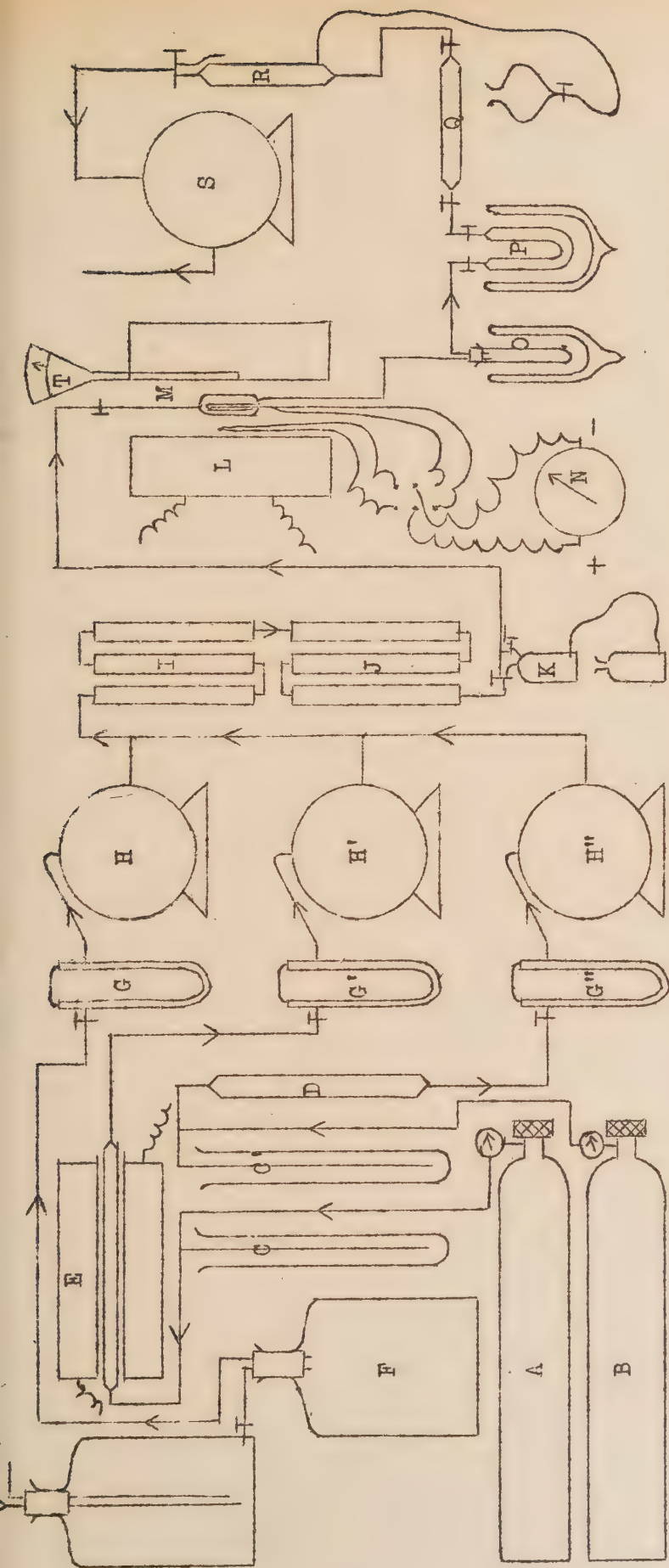
L'oxyde de carbone est préparé au laboratoire par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique. Les traces d'acide entraînées sont retenues dans un barboteur garni de potasse concentrée. Le gaz est stocké dans deux gazomètres. Le premier a une contenance de 25 litres, ce qui nous donne une autonomie de marche de 19 heures dans les cas les plus défavorables (débit de 1,3 l./h. quand on réalise la réaction à partir du mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ à la vitesse globale de 4 l./h.). Le second, d'une capacité de dix litres seulement, est mis en fonctionnement pendant les périodes de rechargement du premier. Tous deux fonctionnent sous la même surpression, en tournant un robinet, on passe de l'un à l'autre sans risque de variation du débit d'oxyde de carbone, donc sans danger de modification de la composition du mélange.

Bouteilles de gaz comprimés et gazomètres permettent de poursuivre nuit et jour une expérience durant tout le cours d'une semaine, sans surveillance de nuit. Lorsqu'une opération doit s'étendre sur une durée plus longue, il a parfois paru préférable d'interrompre la marche du samedi au lundi suivant. Pour cela on laisse refroidir le four contenant l'ampoule de catalyse en maintenant le débit gazeux, puis on l'isole grâce à un robinet situé à sa partie supérieure et à un caoutchouc à sa partie inférieure. Au moment de la remise en route, on envoie le mélange réactionnel dans l'ampoule froide, puis, quand toutes les canalisations sont purgées, on procède à la mise en marche du four de chauffage en surveillant la montée de température de manière à ne pas dépasser la valeur choisie pour la catalyse. En opérant ainsi, le catalyseur s'est toujours comporté de la même manière juste après comme juste avant l'interruption.

Réglage des débits gazeux - Les débits de chaque réactif sont mesurés à l'aide de débitomètres G à manomètres à eau, dont le capillaire interchangeable permet de faire varier la sensibilité. Trois compteurs H sont branchés sur le circuit de chacun des trois réactifs. Ils contrôlent et totalisent les indications des débitomètres. Ils fournissent le bilan des réactifs à confronter avec celui des produits recueillis à la sortie de la catalyse.

Il importe que le mélange gazeux ait toujours la même composition lorsque l'appareil fonctionne de manière continue, notamment durant les périodes de nuit sans surveillance. Il se produit parfois une légère surpression sur le circuit gazeux, en particulier à la sortie de l'ampoule de catalyse dont le capillaire peut être temporairement obstrué par une goutte de produit liquide. Il faut que cette surpression très temporaire ait les mêmes effets relatifs sur les trois débits afin que la composition du mélange gazeux ne soit pas modifiée.

Pour atteindre ce résultat, le procédé suivant a été adopté. L'oxyde de carbone est stocké dans les gazomètres F sous une pression de 1,80 m. d'eau et le débit réglé à l'aide d'un robinet. A leur sortie des tubes A et B, l'hydrogène et le méthane traversent séparément un tube de niveau C ou C' formant soupape. Ces tubes de niveau sont immergés dans une co-



- A - Tube d'hydrogène comprimé.
 B - Tube de méthane comprimé.
 C-C' - Tubes de niveau formant soupape.
 D - Tube de charbon actif retenant les homologues supérieurs du méthane.
 E - Four chauffé à 300° et contenant du cuivre pour retenir les traces d'oxygène de l'hydrogène.
 F - Gazomètre à oxyde de carbone.
 G-G'-G'' - Débitomètres pour chacun des trois gaz.
 H-H'-H'' - Compteurs pour chacun des trois gaz.
 I - Tubes desséchants à acide sulfurique.
 J - Tubes à anhydride phosphorique et potasse.
 K - Flacon à prélèvement du mélange initial.
 L - Four de catalyse.
 M - Ampoule à catalyse.
 N - Millivoltmètre.
 O - Condenseur immergé dans la glace.
 P - Condenseur immergé dans la carboglace.
 Q - Piège à charbon actif.
 R - Flacon à prélèvement du mélange final.
 S - Compteur de sortie.
 T - Régulateur dilatométrique Chevenard.

Figure 1

Schéma général de l'installation

lonne d'eau qui mesure également 1,80 m.. Au delà, les débits des deux gaz sont réglés par des robinets. Par conséquent, s'il se produit une légère surpression en aval des trois robinets de réglage des trois réactifs, la teneur du mélange en chacun d'eux ne varie pas, puisque la pression en amont reste constamment égale pour tous.

Le mélange des réactifs s'effectue à la sortie des compteurs. Les gaz sont alors saturés de vapeur d'eau. Ils sont desséchés par passage d'abord sur des colonnes I remplies de billes arrosées d'acide sulfurique concentré, puis à travers une série de tubes dont les premiers sont garnis d'anhydride phosphorique et les derniers de potasse caustique. Avant de pénétrer dans l'ampoule de catalyse, ils traversent un flacon à prélèvement K d'un modèle permettant de prélever des échantillons gazeux sans influencer ni sur la vitesse ni sur la composition du mélange des réactifs (cf.fig.1).

Four et ampoule de catalyse - Le four L, construit au laboratoire, est constitué par un tube de terre réfractaire sur lequel est bobiné un enroulement de fil de nichrome protégé par un ciment spécial. Le tube est long d'environ 60 cm., son diamètre est de 40 mm. Il est placé à l'intérieur d'une enceinte remplie de terre d'infusoire assurant un calorifugeage d'environ 20 cm. d'épaisseur. La température est à chaque instant uniforme à 1 ou 2° près sur une longueur de 15 à 20 cm. dans la partie médiane du tube. Sa régulation est assurée dans le temps par un pyromètre T à dilatation, système Chévenard, qui permet de maintenir à $\pm 1^\circ$ la valeur désirée.

Les ampoules à catalyse M utilisées habituellement sont en verre pyrex d'une capacité un peu supérieure à 40 cm³ pour une longueur utile de 10 cm. (fig.2 A). Les gaz entrent et sortent par des capillaires dont la longueur permet de raccorder l'ampoule au reste de l'appareil par des tubes de caoutchouc.

Les grains de catalyseur sont introduits par un tube latéral T qui est ensuite fermé au chalumeau. On introduit toujours le même poids de catalyseur (20 g.) qui occupe un volume de 40 cm³. On achève de remplir la partie supérieure de l'ampoule avec des grains d'alumine frittée qui supportent le chauffage énergétique de cette zone lors du scellement

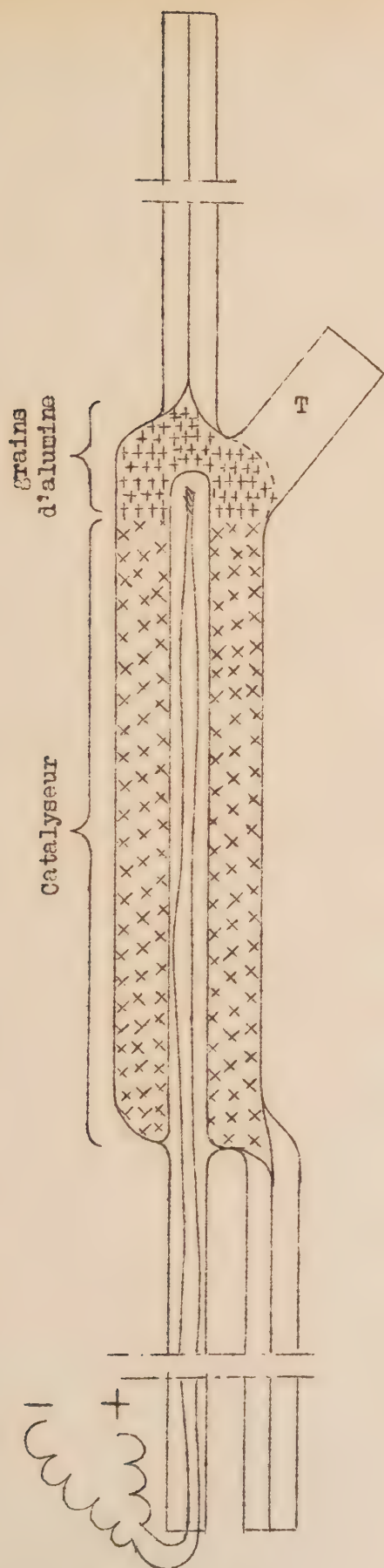


Figure 2 A.

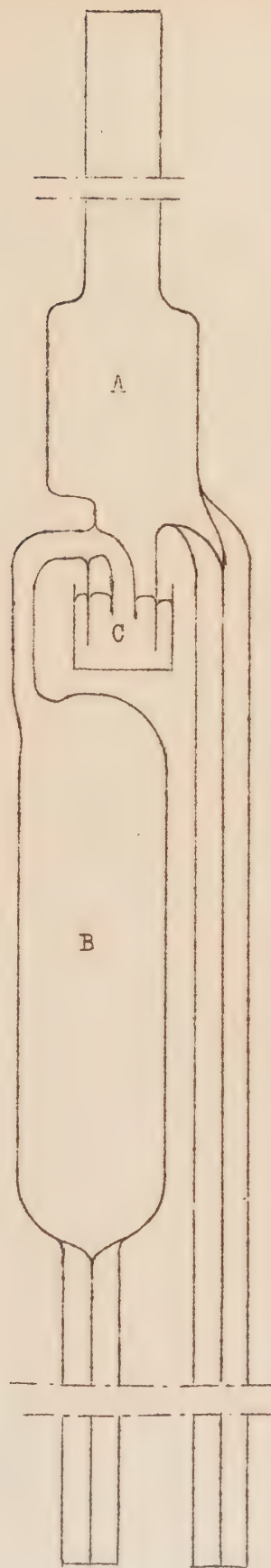


Figure 2 B.

de l'orifice T.

Une gaine traverse le récipient selon son axe dans toute sa longueur. Elle livre passage à un couple thermo-électrique cuivre-constantan. On peut ainsi connaître la température en chaque point de la colonne de catalyseur. Un autre couple alumel-chromel est placé à l'extérieur de l'ampoule et indique la température propre du four. La comparaison des indications fournies par les deux couples (millivoltmètre N) permet de déceler les phénomènes thermiques accompagnant la réaction.

Pour certaines expériences, nous avons conçu un appareil de catalyse formé de deux ampoules superposées, l'une A de 10 cm³, l'autre B de 30 cm³ (fig. 2 B). Selon que le godet C rempli d'alliage de Wood est élevé ou abaissé, les gaz traversent une ampoule ou les deux. Ce dispositif permet donc de prélever des gaz soit à la sortie de la première enceinte, soit après passage dans les deux ampoules.

Dosage des produits de la synthèse - Différents procédés physiques et chimiques ont été expérimentés afin de recueillir en totalité les produits condensables de la synthèse.

C'est ainsi que nous avons étudié le passage des produits, à leur sortie de l'ampoule de catalyse, sur de la ponce imbibée de toluène et maintenue à -80°, ainsi que le barbotage dans le toluène refroidi à la même température. Mais dans les deux cas, le méthane est en partie dissout avec ses homologues immédiats. Il en est de même quand on utilise comme solvant la tétraline à -15°. Une dissolution des produits lourds dans le trichloréthylène, suivie d'une évaporation du solvant, ne donne également que des résultats peu satisfaisants pour cette fraction des hydrocarbures formés.

Finalement, et c'est le procédé que nous employons encore maintenant, l'eau et l'huile sont recueillies dans un barboteur O immergé dans la glace et gradué en volume que l'on pèse. L'huile surnage et son volume est lu à l'aide des graduations. On dispose au delà un tube en U immergé dans un vase Dewar P contenant le mélange d'acétone et de neige carbonique, puis un tube à charbon actif Q, quotidiennement régénéré, qui retient les homologues supérieurs du méthane sans perturber le bilan de ce dernier gaz.

De cette façon, les résultats obtenus sont reproductibles. Un prélèvement des gaz sortants effectué en aval du tube à charbon actif est naturellement analysé à l'appareil d'Orsat. Au cours de cette analyse, la contraction accompagnant la combustion du méthane confirme que ce gaz est bien exempt d'homologues.

Le flacon R servant à ce prélèvement n'a généralement qu'un volume de 30 cm.³, minimum suffisant à une analyse précise. De cette façon, le volume mort à purger est aussi faible que possible et l'analyse porte sur un mélange gazeux correspondant à un instant bien déterminé de l'activité catalytique.

Les gaz passent enfin dans un quatrième compteur S qui nous permet, connaissant les volumes gazeux entrés et sortis, les poids des produits condensés et la composition du mélange final, d'établir le bilan de chaque manipulation pour des intervalles de temps choisis.

Analyse des gaz - Les mélanges à analyser contiennent de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil d'Orsat construit par nous et présentant de notables améliorations sur les modèles commerciaux. Le liquide de garde est le mercure, ce qui évite tout risque de dissolution de gaz. Avant chaque manipulation, la rampe et tous les espaces morts sont purgés à l'azote de telle sorte que le volume mort ne fausse pas les mesures. Au moment de l'introduction de l'échantillon gazeux, les canalisations reliant la burette de l'Orsat à l'ampoule de prélèvement sont remplies de mercure, ce qui élimine tout risque d'introduction d'air avec les gaz.

L'anhydride carbonique est absorbé par une solution de potasse. L'oxyde de carbone est fixé par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal contenant de la tournure de cuivre. On dispose pour cela de deux absorbeurs dont le second, garni de réactif frais, ne sert qu'à absorber les dernières traces de CO.

L'hydrogène est brûlé sélectivement dans un tube en U renversé contenant de l'oxyde de cuivre et chauffé à 300° environ à l'aide d'un four électrique amovible qui vient le coiffer. La mesure de volume est faite quand, le four enlevé, la température du tube est redevenue normale.

Le méthane est brûlé en présence d'une quantité connue d'oxygène sur une spirale de platine chauffée au rouge dans une pipette à combustion contenant du mercure comme liquide de garde. Le gaz carbonique formé est ensuite absorbé par la potasse. La contraction totale observée après cette absorption est égale au triple du volume de méthane contenu dans l'échantillon analysé.

En principe un appareil d'Orsat permet de définir, par les contractions avant et après absorption du CO_2 , le rapport du carbone à l'hydrogène d'un mélange d'hydrocarbures soumis à l'analyse par combustion. Mais nous avons constaté que le gaz carbonique se dissout en partie dans l'eau formée au cours de la combustion et que la seule mesure exacte porte sur la contraction totale après traitement des gaz à la potasse. C'est pour cette raison qu'à la sortie de l'ampoule de catalyse, tous les hydrocarbures autres que le méthane sont retenus par le dispositif de condensation et d'adsorption décrit plus haut.

Mais nous sommes assurés que le mélange gazeux analysé ne contient effectivement comme hydrocarbures que du méthane, par le fait que les analyses fondées sur la contraction totale bouclent à 98 % environ, chiffre très correct car les mélanges prélevés contiennent toujours de faibles quantités d'azote. Si le méthane était souillé d'homologues, la contraction serait plus forte et les analyses donneraient un total des divers gaz supérieur au volume de l'échantillon.

La précision obtenue avec cet appareil est comprise entre 1 et 2 %.

Etablissement des bilans - Si l'on s'en rapporte aux travaux publiés, il semble que de nombreux expérimentateurs ayant étudié la synthèse Fischer, ne se soient pas souciés d'établir un bilan des réactifs mis en jeu dans une expérience et de le confronter avec le bilan des produits recueillis. Pour des expériences à petite échelle, l'établissement d'un bilan complet est beaucoup plus délicat que pour une fabrication industrielle.

La première opération de ce bilan, le plus simple à mener à bien, consiste à comparer les volumes de chaque gaz à l'entrée et à la sortie de l'ampoule de catalyse. Analyses de gaz prélevés et lectures des comp-

teurs fournissent toutes les indications nécessaires. La participation de chaque gaz à la synthèse est ainsi définie quantitativement. C'est cette méthode qui a été employée ici, en particulier pour déterminer la participation du méthane aux réactions.

Mais le bilan complet exige de retrouver tous les réactifs consommés sous forme de produits condensés. Nous avons donc procédé à cette opération en dressant des bilans pondéraux pour chacun des éléments envoyés à la synthèse : carbone, oxygène et hydrogène. Ces bilans ne bouclent pas toujours très bien. Cela provient essentiellement d'une condensation incomplète de l'eau dans le premier barboteur qui est immergé dans la glace. Une petite fraction de l'eau se condense alors dans le tube en U maintenu à -80° et est comptée comme hydrocarbures.

D'autre part, l'évolution rapide des produits de synthèse que l'on observe fréquemment au début d'une expérience, rend difficile l'établissement de bilans corrects puisque ceux-ci sont basés sur des analyses d'échantillons prélevés à un instant donné.

Enfin, la très faible quantité d'hydrocarbures condensables recueillis au cours d'une expérience ne permet pas de définir leur structure et leur masse moléculaire avec les moyens techniques dont dispose actuellement le laboratoire, et il a été nécessaire de se contenter de leur attribuer la formule globale $(CH_2)_n$, d'où une légère indétermination supplémentaire.

Dans les chapitres suivants, les résultats de chaque expérience de synthèse sont définis par les données suivantes :

1°- le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène dans les gaz envoyés à la catalyse (rapport toujours voisin de 0,5),

2°- le rapport du volume de gaz de synthèse (oxyde de carbone et hydrogène) au volume de méthane dans les mêmes gaz,

3°- le volume de gaz envoyé dans l'ampoule de catalyse pendant la durée de marche journalière dans le cas des opérations avec interruption quotidienne, ou pendant des périodes de temps déterminées (calculables à l'aide du débit) lorsque l'opération est poursuivie sans interruption,

4°- le volume des gaz traversant le compteur de sortie et corres-

pendant au volume de gaz entrants tel qu'il est défini ci-dessus,

5°- la composition de ces gaz,

6°- le poids d'hydrocarbures formés en grammes par mètre cube de gaz de synthèse ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) traité, compte non tenu du méthane éventuellement introduit,

7°- le "taux de contraction", c'est à dire le rapport du volume des gaz sortants au volume des gaz introduits (gaz de synthèse en mélange ternaire). Une valeur faible de ce taux traduit donc en réalité une forte contraction du mélange gazeux et une synthèse importante d'hydrocarbures,

8°- dans le cas d'essais effectués en présence de méthane, le rapport du méthane trouvé dans les gaz sortants au méthane introduit dans l'enceinte de catalyse.

Méthode générale de préparation des catalyseurs - Les catalyseurs que nous avons étudiés, sont préparés au laboratoire selon une méthode préconisée par les laboratoires de recherches de l'Office National Industriel de l'Azote qui poursuivent des travaux parallèles aux nôtres. Dans ce qui suit, ils sont désignés sous le symbole C.I. suivi d'un numéro d'ordre chronologique. Un catalyseur qui nous a été fourni directement par l'O.N.I.A. est dénommé A 7; c'est avec lui qu'ont été effectués les premiers essais.

On dissout 100 g. de nitrate de nickel, 20 g. de nitrate de manganèse, et 15 g. de nitrate d'aluminium dans une quantité d'eau permettant d'obtenir 480 cm³ de solution. On y ajoute 24 g. de kieselguhr qu'une agitation vigoureuse maintient en suspension. Les ions métalliques sont alors précipités en versant une solution contenant 84 g. de carbonate de potassium dans 120 cm³. La bouillie obtenue est portée à l'ébullition pendant une dizaine de minutes puis filtrée sur Büchner. Le dépôt recueilli est lavé huit fois de suite en employant pour chaque lavage 600 cm³ d'eau distillée.

La galette lavée est ensuite séchée à l'étuve le plus rapidement possible. Il faut maintenir un courant d'air dans l'étuve afin de hâter le séchage. Sans cette précaution, le catalyseur prend une couleur brune, indice du passage du manganèse à l'état de bioxyde, et il se révèle ensuite totalement inactif dans la synthèse.

Dans certains cas, le catalyseur est lavé à nouveau sur Büchner après un premier séchage. Mais il fait alors preuve d'une activité différente de celle des échantillons n'ayant pas subi ce traitement supplémentaire.

Les produits employés dans cette préparation sont autant que possible des sels Prolabo R.P. Certains réactifs se sont révélés impropres à l'obtention de masses de contact actives et ont dû subir une purification afin d'en éliminer toute trace de soufre (sulfate). Il n'est jamais fait usage que d'eau distillée de pureté garantie.

Avant emploi, le kieselguhr brut est traité aux acides chlorhydrique et nitrique, il est ensuite lavé par décantation avec de très grandes quantités d'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Il est ensuite sélectionné par centrifugation de manière à éliminer les particules trop grosses et la majeure partie de la silice colloïdale résultant de l'attaque acide. Au cours du travail, cette méthode d'épuration assez longue a pu être abandonnée quand nous avons reçu de la firme américaine Johns Manville un kieselguhr sélectionné et relativement pur qualifié Filter-Cel.

Le catalyseur obtenu de cette manière se présente sous forme d'une poudre grossière de couleur beige clair tirant sur le vert. Il est comprimé dans une presse à pastiller. Chaque pastille est ensuite fragmentée pour obtenir des grains de la grosseur d'un pois. Il est utilisé sous cette forme, après réduction par l'hydrogène pur à 450°C.

Une telle méthode de fabrication, inspirée de recettes trouvées dans la littérature, est manifestement empirique. Ainsi qu'on le verra dans les chapitres suivants, de très légères modifications apportées à l'une des opérations d'élaboration peuvent avoir une nette influence sur l'activité catalytique. Une étude systématique des conditions d'élaboration, qui ne paraît pas avoir fait jusqu'ici l'objet de travaux publiés, déborde largement le programme des présentes recherches. Celles-ci ont pourtant permis, comme on le verra, de préciser le rôle de l'alcalinité des catalyseurs.

°
° °
°

Chapitre Troisième

PARTICIPATION DU METHANE A LA SYNTHÈSE FISCHER

Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes proposés de vérifier l'hypothèse formulée par Prettre selon laquelle le méthane serait susceptible de participer activement aux réactions de la synthèse Fischer.

Nos premiers essais ont été effectués à un débit total des réactifs de quatre litres à l'heure, ce qui détermine une vitesse spatiale horaire de 100 dans l'ampoule de catalyse dont le volume utile est de 40 cm³. Ces expériences ont été réalisées soit à 190°, soit à 175°.

Le premier catalyseur examiné nous a été fourni par l'Office National Industriel de l'Azote dans les laboratoires duquel il s'était révélé satisfaisant (catalyseur A 7). Il avait été préparé selon la méthode décrite précédemment, mais en opérant sur de plus fortes quantités de réactifs. Comme le montrera la confrontation des résultats obtenus avec ce catalyseur et de ceux fournis par d'autres masses de contact fabriquées par nos soins (catalyseurs C.I.), il fait preuve d'une activité moyenne.

Nous avons examiné le comportement de nos catalyseurs, d'une part vis à vis du gaz de synthèse pur $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, d'autre part vis à vis de mélanges ternaires contenant toujours un volume d'oxyde de carbone pour deux volumes d'hydrogène et de un à neuf volumes de méthane. Il convient de noter que de tels mélanges contiennent plus d'hydrogène qu'il en ait besoin pour réaliser les réactions (2) et (3) envisagées au chapitre I (p. 10). Par conséquent le méthane pour réagir doit, dans les conditions de concentrations choisies, concurrencer efficacement l'hydrogène dans la formation des chaînes aliphatiques.

Avant de résumer nos résultats, il doit être signalé que, dans les périodes d'évolution rapide de l'activité catalytique, les bilans ont été calculés pour des intervalles de temps aussi brefs que possible. Les valeurs attribuées au pourcentage d'oxyde de carbone transformé sont, comme nous l'avons vu, obtenues par différence. Elles peuvent comprendre de ce fait aussi bien le gaz transformé en hydrocarbures que celui retenu sur le catalyseur par adsorption, et celle-ci intervient peut-être dans



une expérience de courte durée.

I - ESSAIS à 190° -

A - CATALYSEUR A 7, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h., MARCHE DISCON-

TINUE - Lors de ces premières expériences, notre laboratoire, dont les installations avaient été presque entièrement détruites quelques mois plus tôt, n'était pas encore suffisamment rééquipé pour nous permettre de réaliser un passage continu, jour et nuit, des gaz dans l'ampoule de catalyse. Nous étions donc dans l'obligation d'interrompre l'expérience chaque soir. Les opérations de refroidissement du four, de purge des canalisations et de remise en marche entraînaient une perte de temps assez considérable qui ne laissait pour les essais proprement dits qu'une durée de trois à quatre heures par jour. Au cours des périodes de refroidissement et de réchauffement du four, soit pendant une heure et demie environ à chaque fois, les gaz circulaient dans l'appareil au débit normal.

Le méthane dont nous disposions alors, était du méthane de déméthanisation du mélange $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ servant à la synthèse de l'ammoniac. Si ce gaz avait l'avantage d'être exempt d'homologues, il contenait pas mal d'azote, 18 % dans notre cas. De ce fait, le rapport du volume de gaz de synthèse au volume de méthane introduit, au lieu d'être égal à l'unité comme le veut la formule ci-dessus, est de 1,2 environ.

Les résultats de cette première série d'essais sont résumés dans le Tableau I. On voit que pendant les cinq premiers jours de marche, il sort sensiblement autant de méthane de l'ampoule de catalyse qu'il en est envoyé dans le mélange de réactifs. Il se forme peut-être même un peu de ce gaz, mais les valeurs numériques du rapport CH_4 sortant/ CH_4 entrant, sont à peine supérieures à l'unité (1,03 à 1,01) et dans les limites de l'erreur expérimentale. Par contre le sixième jour, le volume de méthane recueilli à la sortie de la catalysene représente que 91 % du méthane introduit puisqu'on ne retrouve que 5,07 litres de ce gaz, alors qu'on en a mis en jeu 5,62 litres. Il y a donc eu incontestablement consommation de méthane dans la synthèse Fischer. Mais simultanément l'activité du catalyseur diminue rapidement. Aussi, entre les périodes 6 et 7, le catalyseur a-t-il été soumis à un traitement par l'hydrogène pur à la température de l'expérience. Il en est résulté une remontée de l'activité, comme on peut le voir au taux de contraction, mais cette amélioration n'a été que de courte durée. Simultanément la consommation de méthane a fait place à une légè-

TABLEAU I

Catalyseur A 7 - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche discontinue.

Période n° (a)	Gaz entrants			Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO+H ₂)	Taux de contraction		$\frac{\text{CH}_4 \text{ sortant}}{\text{CH}_4 \text{ entrant}}$
	$\frac{\text{CO}}{\text{H}_2}$	$\frac{\text{CO}+\text{H}_2}{\text{CH}_4}$	Volume (l.)	Volume	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		par rapport à CO + H ₂	par rapport à CO+H ₂ +CH ₄	
1	0,43	1,27	9,76	6,23	0,33	3,30	13,90	66,00	0,29	0,64	1,03
2	0,47	1,20	10,50	7,42	0	7,50	15,55	60,50	0,41	0,71	1,03
3	0,42	1,30	10,89	7,85	0,27	6,50	21,10	59,00	0,47	0,72	1,02
4	0,47	1,19	10,81	8,36	0	10,10	19,00	59,00	0,53	0,77	1,02
5	0,52	1,21	20,00	16,00	0	11,80	20,90	56,80	0,60	0,80	1,01
6	0,44	1,21	11,20	10,13	0	14,15	31,20	45,50	0,81	0,90	0,91
7	0,46	1,28	11,85	9,26	0	6,38	22,50	58,20	0,57	0,78	1,08
8	0,47	1,19	31,03	26,25	0	12,00	21,60	56,10	0,69	0,85	1,05

(^a) Par suite de la nécessité d'interruption journalière, les périodes ont une durée variable, facile à évaluer à l'aide du volume de gaz entrants, puisque le débit de ces gaz est sensiblement de 4 l./h.

re mais nette production de ce gaz.

Au cours de cette série d'essais, la formation d'hydrocarbures condensables a été observée quelques heures seulement après la mise en fonctionnement du catalyseur. Comme on le verra plus loin, il est fréquent que, dans les conditions de température et de débit choisies ici, il faille parfois attendre beaucoup plus longtemps. La présence d'azote dans les réactifs est favorable à une obtention rapide de ces hydrocarbures, mais dans le cas présent, les réactifs ne titrent jamais plus de 10 % d'azote.

Un autre échantillon du catalyseur A 7 a été examiné de la même manière mais avec du gaz de synthèse exempt de méthane. Les résultats sont tout à fait différents. La formation d'huile condensable dès la température ordinaire n'est observée que le troisième jour de fonctionnement intermittent; le rendement en hydrocarbures autres que le méthane ne dépasse pas 73 g./m^3 ; il se forme des quantités importantes de méthane.

Au terme des expériences figurant au Tableau I, l'ampoule de réaction a été transférée sur un appareil permettant d'extraire aux fins d'analyse les gaz adsorbés sur le catalyseur et celui-ci est soumis à une désorption à température croissante. Les résultats ^(a) obtenus figurent au Tableau I bis. On voit que le catalyseur adsorbe durant la synthèse de grandes quantités d'hydrogène, bien qu'une partie de ce gaz puisse résulter d'un cracking d'hydrocarbures lorsque la température est plus élevée que celle de la synthèse. Mais il contient également des quantités notables d'hydrocarbures (dosés dans notre appareil d'analyse comme étant uniquement du méthane) et également une proportion relativement forte d'oxyde de carbone. La présence de gaz carbonique, même dans les gaz désorbés à froid, doit être rapprochée des résultats analytiques du Tableau I selon lesquels ce gaz est absent dans les gaz sortants au bout de quelques heures de fonctionnement du catalyseur.

B - CATALYSEUR A 7, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h., MARCHE CONTINUE.

Dès le début de cette nouvelle série d'essais, il a été possible d'envoyer jour et nuit le mélange réactionnel sur le catalyseur. Nous avons de ce fait pu suivre avec beaucoup plus d'exactitude l'évolution d'activité de nos masses de contact. D'autre part le méthane employé dans cette expérience et

(a) Obtenus avec l'aide de M. Goepfert.

TABLEAU I bis

Gaz désorbés du catalyseur A 7 au terme des essais du Tableau I.

Température de désorption	CO ₂		CO		H ₂		CH ₄		Total
	cm. ³	%	cm. ³	%	cm. ³	%	cm. ³	%	
20°C	4,6	17,5	0	0	0,6	2,3	21,0	80,2	26,2
190°C	2,4	5,3	8,5	18,7	32,1	70,9	2,3	5,1	45,3
230°C	1,9	3,7	4,3	8,4	38,6	75,7	6,2	12,2	51,0
250°C	0,4	3,9	1,0	9,7	7,7	74,8	1,2	11,6	10,3
volumes totaux	9,3		13,8		79,0		30,7		132,8

TABLEAU II

Catalyseur A 7 - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche continue.

Période	Gaz entrants			Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO+H ₂)	Taux de contraction		CH ₄ sortant CH ₄ entrant
	CO H ₂	CO+H ₂ CH ₄	Volume (l.)	Volume (l.)	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		par rapport à CO+H ₂	par rapport à CO+H ₂ +CH ₄	
1	0,60	0,62	32,62	26,42	0	9,55	15,0	75,6	0,50	0,81	0,99
2	0,40	0,65	34,32	27,00	0	5,65	18,2	102,0	0,46	0,79	0,98
3	0,51	0,88	24,34	18,24	0,30	9,70	14,3	111,0	0,46	0,75	1,06
4	0,51	0,85	31,49	23,39	0,85	11,85	15,6	60,0	0,44	0,74	0,98

les suivantes est du gaz naturel de Saint-Marcet, pratiquement exempt d'azote. Il contient par contre environ 5 % d'homologues gazeux dont, comme nous l'avons vu, il est débarrassé par passage sur une colonne de charbon actif.

La synthèse a été poursuivie sans interruption pendant près d'une semaine. Les résultats obtenus durant quatre périodes de six à neuf heures au cours de cette expérience figurent au Tableau II. La période n°1 correspond aux premières heures de fonctionnement du catalyseur. Ici encore la production d'huile est observée très peu de temps après la mise en route de l'expérience. Elle est immédiatement importante puisque, pour les huit premières heures de fonctionnement, le rendement en hydrocarbures autres que le méthane est en moyenne de 97,5 grammes par mètre cube de gaz de synthèse.

Sauf durant la période 3, le volume de méthane sortant se révèle constamment très légèrement inférieur au volume entrant du même gaz, alors qu'une différence du même ordre de grandeur mais de sens contraire avait été le plus souvent observée avec l'échantillon précédent de catalyseur. Ici, encore, l'écart entre les deux volumes est faible et risque d'être annulé par les erreurs d'expérience. Mais un fait est dès à présent absolument certain. Alors qu'avec le gaz de synthèse pur, il se forme toujours de notables quantités de méthane à côté des hydrocarbures condensables, il n'en apparaît pratiquement jamais dans nos expériences où le gaz de synthèse est dilué par son propre volume de méthane. Il ne peut s'agir d'un déplacement d'équilibre, car la variation d'énergie libre des réactions de Sabatier et Senderens est si fortement négative qu'un mélange initial à 99 % de méthane et 1 % de gaz de synthèse est encore thermodynamiquement capable d'engendrer du méthane. C'est donc un effet cinétique, une concurrence d'adsorption, qui s'oppose à l'obtention de nouvelles molécules de méthane au contact du catalyseur. Pour qu'il y ait participation importante du méthane il suffit que cette concurrence soit plus prononcée et dès à présent nous sommes assurés que cette participation sera observée si nous trouvons des conditions expérimentales ou des masses de contact plus favorables à une adsorption importante du méthane.

Il faut du reste dès à présent remarquer que dans la série d'essais A, il a fallu attendre le quatrième jour pour voir baisser le rapport du méthane sortant au méthane entrant en dessous de l'unité. Mais les essais étaient interrompus chaque soir et c'est donc en réalité après une douzaine d'heures que le fait a été observé. Les chiffres du Tableau II montrent qu'il semble bien en être de même ici.

C - CATALYSEUR C.I.1, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h., MARCHE CONTINUE.

Nous avons répété l'expérience précédente sur un catalyseur préparé par nos soins. Les résultats sont consignés au Tableau III. Il ressort immédiatement de la confrontation des Tableaux II et III que notre catalyseur est doté, dans la synthèse Fischer, d'une activité au moins égale à celle du catalyseur A 7.

A nouveau le rapport du méthane sortant au méthane entrant demeure longtemps très voisin de l'unité, tout en manifestant une légère mais assez régulière tendance à baisser. Enfin après une quinzaine de jours d'emploi, ce rapport tombe à une valeur assez faible (périodes 12 à 14) pour que nous puissions conclure à une participation, certes très limitée mais incontestable, du méthane dans la synthèse. Durant chacune de ces trois périodes, il est sorti de l'enceinte de catalyse 0,51, 0,46 et 0,37 litres de méthane de moins qu'il n'en est entré.

Le catalyseur fabriqué par nos soins ressemble donc suffisamment à celui étudié précédemment pour permettre de continuer à rechercher les conditions les plus favorables à une participation plus importante du méthane. Mais malgré cette ressemblance, il convient de souligner dès à présent des différences assez nettes de comportement entre les masses de contact A 7 et C.I.1. Si comme dans la série B, la production d'hydrocarbures liquides s'observe dès les premières heures de fonctionnement, la formation de méthane est ici loin d'être négligeable durant cette période et il faut attendre le quatrième jour de marche continue pour que le rapport du méthane sortant au méthane entrant devienne très légèrement inférieur à l'unité. Il faut également remarquer que durant les premières heures de fonctionnement pratiquement tout l'oxyde de carbone et l'hydrogène envoyés dans l'ampoule de catalyse sont transformés ^(a). Enfin les rendements en hydrocarbures condensables sont constamment élevés et ne diminuent que très lentement au cours de cette série d'essais qui a duré près de trois semaines. Nous pouvons donc dire que le catalyseur C.I.1 est plus actif que l'é-

^(a) Dans une enceinte de catalyse aussi petite que celle utilisée ici et ayant une gaine intérieure pour introduire un couple, il est évident qu'une certaine fraction des réactifs peut aisément échapper à l'action du catalyseur. Il n'en est pas de même dans des appareils plus importants et les rendements en hydrocarbures condensables obtenus ici seraient souvent majorés d'un tiers par l'emploi d'enceintes de volume plus grand et de forme différente.

TABLEAU III

Catalyseur C.I.1 - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche Continue.

Période	Gaz entrants			Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m ³ CO+H ₂)	Taux de contraction		CH ₄ sortant	
	CO H ₂	CO+H ₂ CH ₄	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	par rapport à CO+H ₂	par rapport à CO+H ₂ +CH ₄	CH ₄ entrant	CH ₄
1	0,50	1,04	18,83	10,49	0,75	0,40	3,45	95,60	0,13	0,56	1,08	
2	0,51	0,98	26,11	15,55	0	5,15	8,85	87,80	0,18	0,59	1,01	
3	0,49	0,99	26,44	15,93	0	3,95	9,30	88,50	0,20	0,60	1,04	
4	0,49	1,02	7,67	4,54	0	5,60	8,80	82,50	0,19	0,59	1,02	
5	0,49	1,00	28,60	17,80	0,35	7,90	12,80	78,50	0,20	0,62	0,98	
6	0,49	1,00	28,60	17,80	0	7,45	14,25	77,20	0,24	0,62	0,97	
7	0,51	0,98	23,43	14,80	0	10,65	11,05	78,00	0,26	0,63	0,98	
8	0,48	1,00	25,35	16,00	0	6,95	14,25	79,00	0,27	0,63	0,99	
9	0,53	1,07	20,26	13,09	0	11,50	13,50	72,00	0,31	0,64	1,00	
10	0,49	1,01	32,16	21,72	0	0,30	16,55	74,90	0,35	0,68	1,02	
11	0,48	0,97	35,89	24,45	0	7,45	17,90	74,60	0,35	0,68	1,00	
12	0,47	0,97	21,99	14,52	0	8,10	17,90	71,30	0,30	0,66	0,95	
13	0,46	1,00	9,20	6,08	0	6,70	25,10	67,40	0,32	0,66	0,90	
14	0,48	1,02	24,97	16,52	0	8,80	18,30	71,80	0,33	0,66	0,97	

chantillon A 7 précédemment examiné, et cela aussi bien durant les premières heures de fonctionnement qu'au cours des périodes ultérieures.

D - CATALYSEUR C.I.4, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 9 \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h. (b)

La première condition expérimentale à faire varier dans l'espoir d'observer une participation plus active du méthane, est évidemment la concentration de ce gaz dans les réactifs. Sur un nouvel échantillon de catalyseur préparé par nos soins nous avons donc envoyé un mélange ternaire titrant neuf volumes de méthane pour trois volumes de gaz de synthèse. Les résultats figurant au Tableau IV montrent de manière évidente qu'avec un tel mélange, une consommation notable de méthane est observée dès la mise en fonctionnement du catalyseur et se poursuit très régulièrement.

Si les nombres de ce tableau peuvent paraître correspondre à une diminution très limitée du nombre de molécules de méthane, il convient de souligner que la consommation de gaz de synthèse est également faible. Ainsi, durant la période n°1, il a été consommé 3,72 litres de gaz de synthèse pour 0,73 l. de méthane et pour la période n°4 les mêmes consommations s'élèvent à 4,44 et 0,99 litres. Le méthane transformé en hydrocarbures supérieurs représente donc près de 20 % des réactifs consommés. Or les calculs de Prettre ⁽¹⁵⁾ sur les variations d'énergie libre de la réaction (2) montrent que le taux de substitution du méthane au gaz de synthèse doit demeurer strictement limité. A la température de 500°K, un peu supérieure à celle utilisée dans les essais précédents, la constante d'équilibre s'abaisse presque à l'unité dès que le taux de substitution x/n du méthane atteint 0,5. Les résultats du tableau IV montrent que le taux de substitution réalisé expérimentalement est de 0,3 environ. Si l'on tient compte du fait que les réactifs contiennent plus d'hydrogène que n'en prévoit l'équation (2), il est clair que nos expériences approchent d'assez près les prévisions théoriques.

E - CATALYSEUR C.I.4, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h.

Une étude complète de l'influence de la concentration du méthane sur la

(b) Comme précédemment, la marche est continue. Cela ne sera plus précisé pour les expériences ultérieures.

TABLEAU IV

Catalyseur C.I.4 - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ + 9 CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche Continue.

Période	Gaz entrants				Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m ³ CO+H ₂)	Taux de contraction		CH ₄ sortant CH ₄ entrant
	CO H ₂	CO+H ₂ CH ₄	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		par rapport à CO+H ₂	par rapport à CO+H ₂ +CH ₄	
1	0,39	0,33	20,38	15,83	0,35	1,30	7,30	89,00	154	0,12	0,78	0,94
2	0,48	0,34	32,00	25,93	0	3,80	6,35	85,10	108	0,25	0,81	0,97
3	0,47	0,33	28,90	24,18	0	3,05	6,80	90,50	184	0,27	0,83	0,97
4	0,50	0,33	28,00	22,57	0	4,70	6,55	87,50	105	0,22	0,81	0,95

TABLEAU V

Catalyseur C.I.4 - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ + CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche continue.

1	0,53	3,30	19,55	8,79	13,15	0	0,70	82,90	27	0,35	0,45	1,67
2	0,52	3,26	29,27	11,24	6,70	1,35	11,40	77,80	105	0,19	0,38	1,31
3	0,52	3,52	29,39	11,55	4,40	9,75	18,90	64,60	98	0,21	0,39	1,12
4	0,50	3,22	29,55	11,92	3,15	2,20	17,20	75,30	80	0,22	0,40	1,31
5	0,47	3,03	28,61	11,97	2,25	12,90	24,50	58,60	95	0,23	0,42	1,02

participation de ce gaz à la synthèse Fischer doit également comporter l'examen d'un mélange de réactifs ne contenant que peu de méthane. C'est ce qui a été fait dans une nouvelle série d'essais concernant un mélange titrant 75 % de gaz de synthèse et 25 % seulement de méthane. Comme il fallait s'y attendre, le méthane introduit n'a pas contribué à la formation d'hydrocarbures aliphatiques.

Les résultats du Tableau V montrent qu'au contraire les gaz sortants titrent, durant les quatre premiers jours d'emploi du catalyseur, nettement plus de méthane que le mélange initial. Par contre dès le cinquième jour, on ne retrouve guère plus de méthane à la sortie de l'appareil qu'il n'en est entré. Par conséquent, même une dose limitée de ce gaz parvient à inhiber les réactions de Sabatier et Senderens lorsque le catalyseur est en fonctionnement depuis un certain temps.

Il n'en est par contre pas du tout de même durant la période initiale de marche du catalyseur fraîchement réduit. On observe alors un comportement tout à fait analogue à celui signalé par de nombreux auteurs et décrit au chapitre I. Au cours de la première journée de fonctionnement, on ne constate pas la présence d'hydrocarbures condensés dans le piège immergé dans la glace. L'augmentation de poids du piège à charbon actif indique que le rendement en homologues supérieurs du méthane n'est que de 27 grammes par mètre cube du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. La valeur du taux de contraction et la grande quantité de méthane formé montrent que le catalyseur a surtout travaillé en synthèse Sabatier, consommant tout l'oxyde de carbone et sensiblement tout l'hydrogène.

Le second jour, le catalyseur, qui a évolué dans la nuit, fournit un rendement assez satisfaisant en chaînes aliphatiques et on observe le dépôt des premières gouttes d'huile dans le condenseur à 0°. Mais ce rendement demeure inférieur à celui obtenu avec les réactifs plus riches en méthane, notamment avec le mélange à 75 % de cet hydrocarbure (tableau IV).

II - ESSAIS à 175° -

Le second paramètre susceptible d'influer sur la participation du méthane est évidemment la température, et l'examen du comportement de nos catalyseurs à la plus faible température compatible avec une activité encore suffisante, s'imposait évidemment. Les calculs de Prettre ⁽¹⁵⁾ montraient

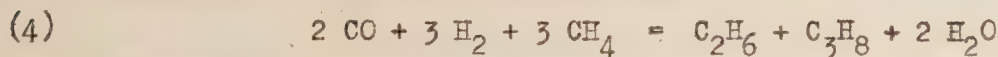
naturellement qu'un abaissement de température ne pouvait qu'être favorable à la réalisation de réactions exothermiques. Mais l'intervalle de température dans lequel la synthèse Fischer est réalisable, ne permet pas d'escompter un bénéfice notable du seul fait du déplacement des équilibres. C'est toujours une concurrence d'adsorption entre l'hydrogène et le méthane qui détermine la consommation ou la synthèse de ce dernier gaz. Tout dépend donc de l'influence de la température sur les concentrations des deux gaz en phase adsorbée.

Le catalyseur C.I.6 utilisé dans les présentes expériences est tout à fait comparable aux deux autres catalyseurs utilisés à 190°. Le mélange examiné titre 50 % de méthane et il est toujours envoyé au débit de 4 l./H. L'expérience a été poursuivie pendant près d'une semaine et les résultats obtenus durant quatre périodes de une à trois heures figurent au Tableau VI.

La première période concerne les toutes premières heures de fonctionnement du catalyseur. L'analyse des gaz sortants a été faite sur un échantillon prélevé 2 h.40 min. après la mise en route. Cet échantillon ne contient déjà plus que 58,5 % de méthane, ce qui, compte tenu du taux de contraction, suffit à indiquer que 11 % de la quantité de ce gaz envoyée sur le catalyseur ont été consommés. Les premières gouttes d'hydrocarbures apparaissent peu après dans le condenseur maintenu à 0°.

Les valeurs du méthane sortant au méthane entrant montrent clairement que, durant tout le cours de l'expérience, la participation du méthane est importante à 175° alors que pour le même mélange de réactifs elle était à peine décelable à 190°. Elle est également plus immédiate ainsi qu'il ressort de la comparaison des tableaux III (série d'essais C) et VI. A 175°, participation du méthane et production d'huile ne sont pas comme à 190° précédées d'une période plus ou moins longue d'activité du catalyseur en synthèse Sabatier-Senderens.

Les réactions envisagées au chapitre I trouvent ici une pleine confirmation. Ainsi, les volumes consommés des trois réactifs durant la période n°3 correspondent à une équation telle que :



dont, d'après les plus récentes données de Rossini et collaborateurs ⁽¹⁹⁾, les caractéristiques thermodynamiques sont : $\Delta H^\circ = -67.168$, $\Delta F^\circ_{400} = -34.148$, $\Delta F^\circ_{500} = -7.040$ cal.g., et qui est donc parfaitement réalisable

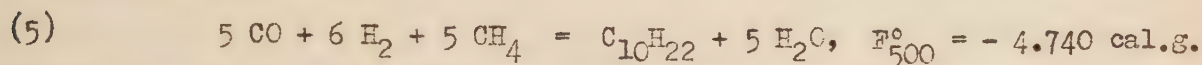
TABLEAU VI

Catalyseur C.I.6 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 CH₄ - Débit : 4 l./h. - Marche continue.

Période	Gaz entrants				Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (s./m. ³ CO+H ₂)		Taux de contraction		$\frac{\text{CH}_4 \text{ sortant}}{\text{CH}_4 \text{ entrant}}$
	$\frac{\text{CO}}{\text{H}_2}$	$\frac{\text{CO}+\text{H}_2}{\text{CH}_4}$	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %			par rapport à CO+H ₂	par rapport à CO+H ₂ +CH ₄	
1	0,56	0,97	9,73	7,33	0,60	14,30	24,90	58,50	faible		0,49	0,75	0,89
2	0,52	1,00	6,28	5,22	0	13,80	28,40	57,00	45		0,66	0,83	0,95
3	0,54	0,96	8,34	5,85	0,60	13,20	28,00	57,80	non déterminé		0,39	0,70	0,79
4	0,52	1,02	3,50	2,97	0	14,65	29,90	54,80	43		0,70	0,85	0,95

avec un excellent rendement vers 450°K.

Les mélanges ternaires examinés jusqu'ici contiennent un excès d'hydrogène par rapport à l'équation (2) ou (3)., et ceci ne peut qu'être plus ou moins défavorable à la participation du méthane. Il était donc intéressant d'examiner le comportement de nos masses de contact vis à vis de mélanges correspondant exactement aux proportions stochiométriques des équations (2) et (3), par exemple vis à vis du mélange contenant un volume d'oxyde de carbone, un volume de méthane et 1,2 à 1,3 volume d'hydrogène, mélange capable de réagir selon :



Quelques essais ont été effectués dans ce sens, mais ils n'ont pas donné de résultats sûrs et ceci pour une cause tout à fait indépendante du problème examiné. A cette époque de notre travail, tous les catalyseurs que nous préparions se révélaient peu actifs et il nous a fallu un certain temps pour découvrir la cause de cette inactivité dans la participation du méthane. Nous reviendrons plus loin sur ces variations d'activité au chapitre consacré à l'élaboration de nos masses de contact.

Cependant, au cours de ces essais, dont nous estimons inutile de reproduire les résultats, nous avons constaté une légère consommation de méthane avec le mélange précédent alors que les mêmes catalyseurs mis en présence du mélange $\text{CO} + 2 \text{ H}_2 + 3 \text{ CH}_4$ engendraient du méthane au lieu d'en consommer. Il faut voir là un début de confirmation de l'influence favorable d'un abaissement de la concentration d'hydrogène par rapport à celle de l'oxyde de carbone.

En résumé, il ressort clairement de nos expériences que, dès la pression atmosphérique, le méthane est capable de participer d'une manière active à la synthèse Fischer conformément aux prévisions thermodynamiques et qu'aucun phénomène cinétique ne vient faire obstacle à ces prévisions à condition, comme nous le verrons plus tard, de choisir convenablement la masse de contact.

L'importance de la participation du méthane est clairement mise en évidence par les courbes de la figure 3 où sont portées, en fonction de la durée de chacune des séries précédentes d'expériences, les valeurs du rapport de la quantité de méthane consommé à la quantité de gaz de synthèse

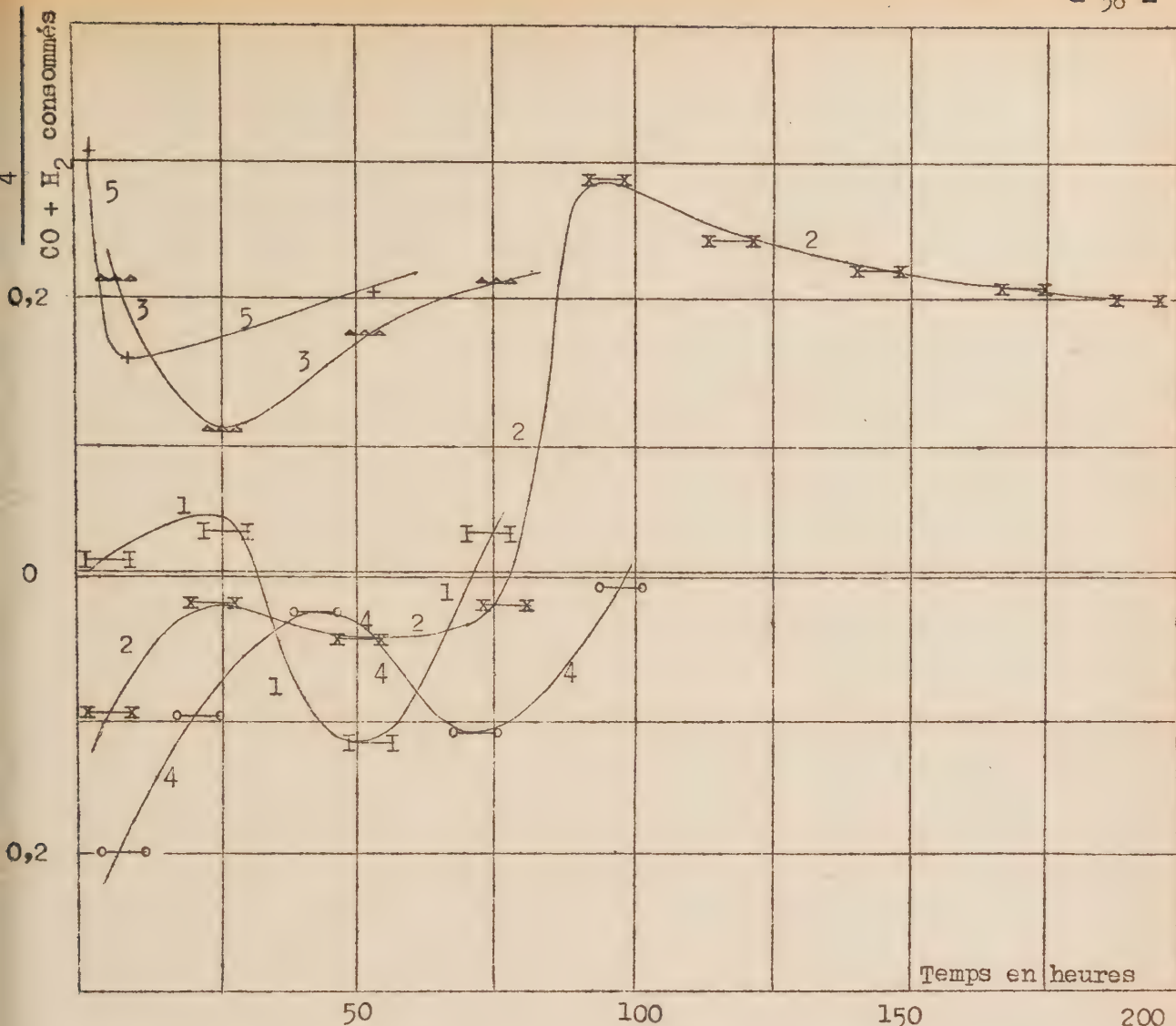


Figure 3 - Rapport du méthane consommé ou formé aux gaz de synthèse utilisés.

Courbe 1 - (Points expérimentaux I—I) Catalyseur A.7 - $T = 190^{\circ}$ ^(a)
Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$ - Tableau II.

Courbe 2 - (Points expérimentaux x—x) Catalyseur C.I.1 - $T = 190^{\circ}$
Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$ - Tableau III.

Courbe 3 - (Points expérimentaux ^^) Catalyseur C.I.4 - $T = 190^{\circ}$
Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 9 \text{CH}_4$ - Tableau IV.

Courbe 4 - (Points expérimentaux o—o) Catalyseur C.I.4 - $T = 190^{\circ}$
Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + \text{CH}_4$ - Tableau V.

Courbe 5 - (Points expérimentaux +) Catalyseur C.I.6 - $T = 175^{\circ}$
Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$ - Tableau VI.

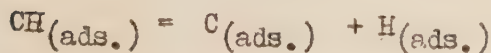
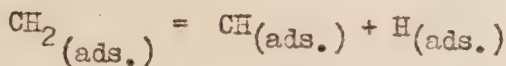
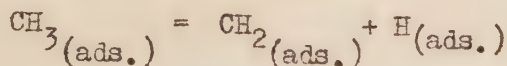
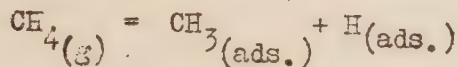
^(a) - La longueur de chaque trait horizontal correspond à la durée de la période utilisée pour établir le bilan.

également transformé. Les valeurs sont négatives lorsque le catalyseur a engendré du méthane aux dépens d'une partie de deux autres réactifs au lieu d'en consommer.

Contrairement aux résultats obtenus par Tsuneoka et Murata (¹³), nous avons observé une élévation du rendement en hydrocarbures autres que le méthane au fur et à mesure qu'augmentait la dilution par ce gaz des autres réactifs. Nous avons pu dépasser le rendement de 180 g./m³ de gaz de synthèse, rendement qui est sensiblement celui obtenu dans les meilleurs appareils industriels, toujours plus efficaces que les appareils de laboratoire, alors que le rendement théorique maximum est d'environ 200 g./m³.

Peu après la publication de nos premiers résultats sur ce point (¹⁶), Craxford (¹⁷) en apportait une complète confirmation tirée d'une part d'expériences analogues aux nôtres, d'autre part du fait que dans la synthèse industrielle en deux étages, le gaz résiduel du premier étage qui est riche en méthane, n'engendre que très peu, ou pas de méthane quand il est envoyé dans le second étage, il s'appauvrit même en se constituant au cours de la seconde opération catalytique durant les deux premiers jours de marche du catalyseur. Cette confirmation a d'autant plus de prix que Craxford utilise un catalyseur cobalt-thorine-kieselguhr, assez différent du nôtre qui est à base de nickel.

Un nouvel argument en faveur de l'aptitude du méthane à participer aux réactions de synthèse et de transformation des chaînes aliphatiques vient d'être apporté par des expériences toutes récentes faites à Princeton au laboratoire de H.S. Taylor (²⁰). Cette aptitude dépend évidemment de l'importance, sur une masse de contact donnée, des équilibres d'adsorption dissociante :



Un catalyseur hydrogénant à base de nickel a été mis, vers 150°, en présence de méthane de manière que s'établisse l'équilibre d'adsorption.

Puis le gaz restant a été rapidement pompé, sans laisser à la désorption

le temps de se produire, et du deutérium a été envoyé sur le catalyseur. L'analyse des produits de désorption a révélé la formation de quantités importantes des quatre deutérométhane, ce qui prouve l'aptitude de la masse de contact à engendrer et retenir en phase adsorbée les radicaux CH_3 , CH_2 , CH et même l'atome de carbone.

Par contre il nous faut également signaler que, dans des travaux en cours au Mellon Institute à Pittsburgh dans le laboratoire de P.H. Emmett⁽²¹⁾, la même participation du méthane dans la synthèse Fischer n'a pu jusqu'ici être mise en évidence. La méthode employée consiste à utiliser du méthane dont le carbone de masse 14 est radioactif. La présence d'une radioactivité importante dans les hydrocarbures condensables serait évidemment une preuve très directe de la participation. Mais jusqu'ici les radioactivités obtenues demeurent très faibles et ne correspondraient qu'à la consommation de moins de 1 % de méthane réagissant. Il est vrai que les catalyseurs employés sont nettement différents des nôtres, et, comme nous le verrons, il suffit d'apporter de légers changements à notre méthode d'élaboration pour supprimer toute participation.

Un autre fait important se dégage des expériences résumées ci-dessus. La présence de méthane dans les réactifs a toujours pour effet d'entraîner une production plus rapide d'huile lors de la mise en marche d'un échantillon de catalyseur fraîchement réduit. Cette production est pratiquement immédiate dès que les réactifs contiennent 50 % de méthane. Au contraire, une dilution plus faible et plus encore l'emploi du gaz de synthèse pur a pour conséquence qu'à 190°, le catalyseur ne donne naissance à des hydrocarbures liquides qu'au terme d'une assez longue période de démarrage au début de laquelle il travaille presque uniquement en synthèse Sabatier, et durant laquelle il subit certainement une évolution d'activité. Cette seconde influence de la présence du méthane exige d'examiner attentivement la période de démarrage de nos catalyseurs, c'est ce qui a fait l'objet des travaux résumés dans le prochain chapitre, car il est évident que la consommation de méthane ne peut qu'être gênée par une activité importante du catalyseur vis à vis des réactions de Sabatier-Senderens.

Chapitre Quatrième

ETUDE DE LA PERIODE DE DEMARRAGE DES CATALYSEURS FISCHER.

Les auteurs ayant étudié la réaction Fischer sont pour la plupart d'accord sur le fait que, dans certaines conditions opératoires, lorsqu'on envoie le gaz de synthèse sur un catalyseur fraîchement réduit, il se forme d'abord du méthane et du gaz carbonique et que cette seule réaction suffit à consommer pratiquement tous les réactifs. Ce n'est qu'après un certain temps de fonctionnement que l'on observe une évolution de la synthèse; le taux de méthane dans les gaz sortants diminue progressivement jusqu'à une valeur ne correspondant qu'à 5, 10 ou au plus 15 % des réactifs consommés. En même temps, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone n'ayant pas réagi apparaissent dans ces gaz et la production d'huile, initialement nulle, atteint peu à peu une valeur acceptable.

Cette période de démarrage est observée lorsque le catalyseur fraîchement préparé est immédiatement utilisé dans les conditions où la synthèse peut se poursuivre avec un bon rendement durant plusieurs semaines sans régénération, c'est-à-dire à une température de 190 à 200° et une vitesse spatiale horaire des réactifs de 100 à 125. Ces conditions sont relativement éloignées de celles pour lesquelles tout catalyseur Fischer, quelle que soit sa durée de fonctionnement après la réduction, n'engendre plus que du méthane. Il faut en effet monter la température vers 230° au moins et on peut alors utiliser des vitesses spatiales de 500 ou même 1000 sans faire tomber beaucoup en dessous de 100 % le taux de transformation des réactifs.

Pour les raisons exposées précédemment, nous avons abordé l'étude de ce que nous appellerons le mécanisme de démarrage de la synthèse Fischer. Dans ce qui suit, la période de démarrage est le temps qui s'écoule entre l'instant où commence l'envoi des réactifs sur le catalyseur frais et celui où apparaît dans les gaz sortants une quantité notable d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ces deux gaz étant dans un rapport voisin de celui du mélange initial. Lorsque ceci se produit, on observe la formation des premières gouttes d'huile dans le condenseur ou les canalisations y conduisant.

I - ESSAIS à 190° -

Les catalyseurs utilisés dans les expériences résumées au chapitre précédent, ainsi que quelques autres, ont fait l'objet d'une étude identique en présence de gaz de synthèse pur envoyé au débit horaire de quatre litres. Nous ne rapporterons ici qu'un seul de ces essais.

A - CATALYSEUR C.I.1, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 4 l./h.

Cette expérience conduite comme l'expérience C du chapitre précédent qui concerne le même catalyseur, a donné les résultats résumés au Tableau VII. Nous voyons que, durant les deux premiers jours de marche, les réactifs ont été presque totalement consommés en ne produisant que de très faibles quantités d'hydrocarbures condensables. Il s'est formé par contre de grandes quantités de méthane.

A partir du troisième jour, le taux de méthane diminue considérablement et le rendement en hydrocarbures homologues devient élevé. En même temps, de notables quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène non transformés apparaissent dans les gaz sortants qui ne titrent plus que très peu ou pas de gaz carbonique.

La période de démarrage a donc duré environ quarante huit heures. Comme nous le verrons plus loin, elle eut peut être duré un peu plus si, à l'époque de cette expérience, nous n'avions dû abaisser le débit de réactifs à 2,5 l./h. durant la nuit, par suite de l'insuffisance de nos réserves en oxyde de carbone (ce qui n'était pas nécessaire pour nos essais sur les mélanges ternaires moins riches en oxyde de carbone).

B - CATALYSEUR C.I.3, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{N}_2$, DEBIT 4 l./h.

La comparaison des tableaux III et VII met clairement en lumière que la dilution par le méthane entraîne la disparition de la période de démarrage. Il serait tentant d'attribuer ce résultat au fait que le méthane, concurrençant l'adsorption d'hydrogène, s'oppose à l'hydrogénation trop poussée de l'oxyde de carbone qui conduit au méthane durant la période de démarrage. Mais s'il est indispensable d'envisager une telle concurrence d'adsorption pour expliquer à la fois l'inhibition de la formation de méthane et la participation de ce dernier à la synthèse des chaînes aliphatiques lorsque le catalyseur fonctionne en synthèse Fischer après la pé-

TABLEAU VII

Catalyseur C.I.I. - T = 190°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 4 l./h.

Période	Gaz entrants		Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO+H ₂)	Taux de contraction
	CO H ₂	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	
1	0,43	20,52	5,73	2,55	1,15	4,85	87,00	0,28
2	0,45	26,26	7,91	13,50	0	3,25	82,90	0,30
3	0,49	30,42	6,54	1,55	30,60	48,50	16,20	0,21
4	0,50	29,82	9,06	1,50	35,00	46,30	16,90	0,30
5	0,51	11,63	3,24	0,45	35,90	47,00	14,90	0,28
6	0,51	31,60	11,37	0	32,50	52,00	15,20	0,36

riode de démarrage, une autre interprétation demeure possible pour l'effet observé durant cette période. La présence du méthane dilue le gaz de synthèse et ce simple effet de dilution peut suffire à empêcher ou freiner la réaction de Sabatier-Senderens en présence du catalyseur fraîchement réduit.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné le comportement d'un mélange en volumes égaux de gaz de synthèse et d'azote. Dans cette expérience, c'est le mélange d'hydrogène et d'azote qui passe sur l'amiante platinée portée à 300° afin que ces deux gaz soient débarrassés de toute trace d'oxygène.

Cette dilution entraîne une suppression pratiquement complète de la période de démarrage. Les premières gouttes d'huile sont observées au bout de quatre heures de marche environ et, dans la première journée, le rendement en homologues du méthane est de 104 g./m^3 de gaz de synthèse. Le taux de contraction est de 0,15.

Par conséquent, on retrouve pour le présent mélange, un comportement déjà observé avec le mélange en volumes égaux de gaz de synthèse et de méthane. Mais il subsiste cependant certaines différences. Alors que la dilution par le méthane interdit pratiquement toute formation importante de ce gaz, le mélange dilué d'azote engendre toujours du méthane même après plusieurs jours de fonctionnement. Si l'azote en concentration convenable supprime la période de démarrage, il est incapable de s'opposer à la formation de méthane à côté des hydrocarbures condensables.

Une conclusion s'impose donc; c'est par une dilution suffisante du gaz de synthèse que l'on peut éviter un gaspillage des réactifs transformés presque exclusivement en méthane durant la période de démarrage. Que le diluant soit un gaz inerte ou du méthane, l'effet est le même. Il suffit que la concentration du gaz de synthèse soit suffisamment abaissée. En cas de dilution insuffisante, l'expérience E du chapitre précédent où le méthane diluant ne représente que 25 % du mélange initial, montre qu'alors la période de démarrage est abrégée mais non supprimée.

Nous avons mis ainsi en évidence sans contestation possible un premier facteur qui influe sur la durée de la période de démarrage des catalyseurs Fischer : la dilution du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Le méthane se comporte alors comme l'azote vis à vis de la période de démarrage, mais il cumule à cet effet ses actions propres dans la synthèse

Fischer, c'est à dire l'inhibition de la réaction Sabatier-Senderens et, à concentration suffisante, la participation à la formation de chaînes aliphatiques.

II - ESSAIS à 175° -

Lors des essais effectués en présence de méthane, nous avons constaté qu'un abaissement de la température de 190 à 175° avait pour conséquences, en plus d'une consommation plus importante de ce gaz, que la production d'huile comme la consommation de méthane étaient observées plus rapidement. Ces deux faits sont l'indice qu'un abaissement de température doit permettre de diminuer la période de démarrage.

Du reste la littérature technique mentionne qu'il est préférable de ne pas mettre immédiatement en marche à une température trop élevée, une caisse de catalyse garnie de catalyseur fraîchement réduit, ce qui semble indiquer que la production d'hydrocarbures condensables s'obtient plus rapidement en commençant la synthèse à température aussi modérée que possible.

Ceci nous a conduit à répéter les expériences ci-dessus, avec le gaz de synthèse pur ou dilué d'azote, à la température de 175°.

C - CATALYSEUR A 7, MELANGE CO + 2 H₂, DEBIT 4 l./h.

Comme pour l'expérience A, nous étions obligés à l'époque où ce catalyseur était étudié, de réduire fortement durant la nuit le débit des réactifs. Les résultats analytiques obtenus au cours de quatre périodes, dont les deux premières correspondent respectivement aux deux premières heures de marche, puis aux trois heures qui font suite, sont donnés dans le Tableau VIII.

Il est clair que pendant la première journée le catalyseur travaille presque exclusivement en synthèse Sabatier-Senderens. Malgré l'abaissement de température, sensiblement tout l'hydrogène et l'oxyde de carbone envoyés sont transformés en méthane. Toutefois, durant la seconde période, la production d'hydrocarbures condensables devient notable.

Par contre le lendemain, la formation de méthane est devenue très limitée, du reste sans que pour cela la synthèse des homologues augmente beaucoup sur les dernières heures de la veille. De ce fait le taux de contraction est plus fort, la majeure partie du gaz de synthèse ne subissant aucune transformation.

TABLEAU VIII

Catalyseur A 7 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 4 l./h.

Période	Gaz entrants		Gaz sortants				Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO + H ₂)	Taux de contraction
	CO H ₂	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	
1	0,49	4,04	1,37	19,40	0	2,90	77,30	0,34
2	0,51	9,95	3,13	20,70	0,70	2,70	75,50	0,31
3	0,49	33,52	24,73	0,30	32,80	59,10	7,20	0,74
4	0,47	18,41	14,36	0	30,70	66,00	3,00	0,78

TABLEAU IX

Catalyseur C.I.5 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 1 l./h.

1	0,48	0,90	0,10	0	0,50	1,60	98,50	0	0,11
2	0,36	0,56	0,07	4,10	8,80	64,20	22,10	72	0,13
3	0,50	8,00	4,41	0	33,00	65,00	1,05	47	0,34
4	0,54	8,56	5,15	0	34,4	57,00	8,00	36	0,60

L'évolution du catalyseur a donc été bien plus rapide que pour l'expérience A faite à 190°, mais le débit du gaz de synthèse a été réduit à un litre à l'heure durant la nuit et cette modification temporaire des conditions expérimentales peut avoir, comme la température, contribué à réduire la durée de la période de démarrage.

Signalons enfin que dès le troisième jour (période n°4), le rendement en hydrocarbures homologues du méthane tombe à une valeur très faible. L'évolution d'activité qui permet de mettre un terme à la période de démarrage, se poursuit donc de manière à s'opposer, pour le catalyseur examiné ici, à toute synthèse importante à 175°.

D - CATALYSEUR C.I.5, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 1 l./h.

Le débit des réactifs est également un paramètre susceptible de modifier le rendement de nos catalyseurs, tant durant la période de démarrage qu'ultérieurement. Nous avons donc répété, sur un nouveau catalyseur, l'expérience précédente, mais avec un débit d'un litre à l'heure du gaz de synthèse. Notre ampoule est toujours de 40 cm³, la vitesse spatiale horaire n'est donc plus que de 25 .

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont résumés dans le tableau IX . Les deux premières périodes correspondent aux deux premières heures de fonctionnement du catalyseur, les périodes 3 et 4 aux deux jours suivants.

Le premier échantillon prélevé sur les gaz de sortie est encore ici très riche en méthane, le taux de conversion des réactifs est voisin de 100 %, nous sommes bien en période de démarrage. Mais dès la seconde heure, le catalyseur a nettement évolué. Les gaz sortants ne titrent plus qu'environ 22 % de méthane, une partie du gaz de synthèse ne subit plus de transformation et les pièges accusent une augmentation de poids correspondant à un rendement important en hydrocarbures condensables, 72 g./m³. La période de démarrage est donc extrêmement courte à cette température et ce débit, de l'ordre d'une heure au plus. Elle est nettement plus courte que dans l'expérience précédente faite à la même température mais avec un débit quatre fois plus fort où elle n'a pris fin que durant la nuit séparant les périodes n°2 et 3 et où elle eut peut être duré plus longtemps si, au cours de cette nuit, le débit n'avait pas été ramené à un litre à l'heure comme dans la présente expérience.

Ici encore, l'activité en synthèse Fischer diminue rapidement, le rendement en homologues du méthane n'est plus que de 38 g. au mètre cube le second jour et de 14 le troisième.

E - CATALYSEUR C.I.5, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 1 l./h., PURGE PREALABLE

A 1' AZOTE - La différence essentielle entre les activités d'un catalyseur Fischer en période de démarrage et en marche normale, concerne le pouvoir hydrogénant qui est assez fort au démarrage pour transformer à peu près toute molécule CO en molécule CH_4 , alors que par la suite, l'hydrogénation se limite essentiellement à fournir des radicaux CH_2 nécessaires à la formation des chaînes aliphatiques.

Au terme de la réduction à 450° , tout catalyseur est ramené à la température de synthèse dans une atmosphère d'hydrogène pur. Au moment de la mise en marche, il est donc saturé d'hydrogène et cela ne peut que contribuer à accroître son pouvoir hydrogénant, donc à favoriser la période de démarrage.

Pour élucider ce point nous avons examiné le comportement d'un autre échantillon du catalyseur C.I.5 sur lequel, lorsqu'il fut ramené à 175° , nous avons envoyé durant douze heures un courant d'azote pur afin de désorber à peu près complètement l'hydrogène.

Effectivement nous avons observé un démarrage un peu plus rapide que dans l'expérience précédente (Tableau X). Après trois heures de marche les gaz sortants ne titrent plus que 9 % de méthane. Dès ce moment, le rendement en hydrocarbures homologues est plus élevé. Mais les gaz sortants contiennent encore pas mal d'azote (17 %) et l'expérience débute donc non avec le gaz de synthèse pur mais avec ce gaz dilué dans l'atmosphère d'azote préalablement réalisée. A l'effet de purge s'ajoute donc un léger effet de dilution. Quelle que soit la part relative de l'un ou l'autre effet, le résultat est toujours une diminution de durée de la période de démarrage.

Ici encore, l'activité Fischer baisse rapidement, ce qui n'a rien de surprenant à la température de 175° . Un lavage du catalyseur à l'hydrogène pur d'une durée de 12 h., après 30 h. de marche n'a pas grand effet.

F - CATALYSEUR C.I.6, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{N}_2$, DEBIT 4 l./h.

La dernière expérience qui s'impose, consiste à examiner l'effet d'une dilution par l'azote à la température de 175° . Le débit global est évidem-

TABIEAU X

Catalyseur C.I.5 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 1 l./h.
Purge préalable à l'azote

Période	Gaz entrants		Gaz sortants					Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO+H ₂)	Taux de contraction
	CO H ₂	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		
1	0,46	1,21	0,32	0	2,80	72,70	7,70	0	0,26
2	0,46	0,88	0,27	1,50	26,60	64,10	5,45	57	0,31
3	0,52	1,29	0,73	1,25	35,60	58,10	3,70	58	0,57
4	0,48	1,94	0,97	3,00	32,60	58,00	5,20	50	0,50

TABIEAU XI

Catalyseur C.I.6 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 N₂ - Débit : 4 l./h.

Période	Gaz entrants			Gaz sortants					Hydrocarbures condensables (g./m. ³ CO+H ₂)	Taux de contraction	
	CO H ₂	CO+H ₂ N ₂	Volume (l.)	Volume (l.)	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	N ₂ %		par rapport à CO+H ₂	à CO+H ₂ +N ₂
1	0,48	1,07	7,29	5,74	0	12,10	27,30	60,60	0	0,59	0,79
2	0,46	1,07	6,38	5,09	0,50	11,80	27,20	60,50	35	0,61	0,80
3	0,48	1,05	8,63	7,37	0,30	12,95	28,80	57,95	35	0,71	0,85
4	0,51	1,05	10,83	9,20	0	13,85	29,80	56,35	30	0,71	0,85
5	0,51	1,03	8,84	7,46	0	17,30	24,70	58,00	33	0,69	0,84

ment de quatre litres à l'heure, le mélange titrant des volumes égaux de gaz de synthèse et d'azote.

Les résultats résumés dans le Tableau XI montrent clairement la disparition à peu près complète de la période de démarrage. Et cette disparition est encore soulignée par l'absence totale de méthane dans les gaz sortants, aussi bien dès les premières heures de marche qu'au cours des journées suivantes. Le taux de contraction a été mesuré à de brefs intervalles durant les premières heures, ce qui a permis d'observer que ce taux passe par un minimum (consommation maxima des réactifs) dans le quart d'heure qui suit la mise en route.

Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le même mélange au même débit à 190° (expérience B de ce chapitre) montre que si dans les deux cas, la période de démarrage n'existe plus, sa suppression est plus complète à 175° puisqu'on avait constamment à 190° de notables quantités de méthane dans les gaz sortants, alors qu'ici la réaction de Sabatier-Senderens est totalement inhibée dès les premiers instants.

Ce fait doit être rapproché des résultats obtenus à 175° avec le gaz de synthèse dilué de méthane. Il est normal que la participation du méthane à cette température soit plus aisée, donc plus importante, puisque l'abaissement de la pression partielle du gaz de synthèse à une demi-atmosphère suffit à elle seule, en dehors de tout effet spécifique du méthane, à inhiber totalement les réactions engendrant cet hydrocarbure.

Les expériences qui viennent d'être résumées mettent nettement en évidence trois paramètres susceptibles d'agir sur la durée et l'importance de la période de démarrage; ce sont :

- la température,
- le débit du gaz de synthèse,
- la présence de diluants dans ce gaz.

Du point de vue cinétique, les effets de ces trois paramètres ne peuvent manquer de surprendre. S'il est plausible qu'un abaissement de température comme une diminution des pressions partielles des réactifs puissent ralentir ou même arrêter les réactions productrices de méthane, on conçoit moins aisément comment l'augmentation du temps de contact qu'entraîne une baisse de débit, peut agir dans le même sens. Il est usuel de compenser l'effet sur le rendement qu'entraîne une diminution de la température, par

une réduction du débit qui permet à une réaction plus lente de conduire au même rendement.

Mais en catalyse, il est trop souvent habituel de se contenter de définir le débit par la vitesse spatiale horaire. Il est pourtant évident qu'une même vitesse spatiale peut correspondre à des vitesses linéaires très différentes du flux gazeux sur le catalyseur selon la forme donnée à l'enceinte catalytique. Il convient donc de faire une distinction entre vitesse linéaire et vitesse spatiale et d'examiner séparément l'effet d'une variation de ces deux paramètres sur la période de démarrage. C'est ce que nous avons fait dans les expériences suivantes réalisées avec l'enceinte catalytique (figure 2 B) formée de deux ampoules superposées.

III - ESSAIS à 175° avec DEUX AMPOULES DE CATALYSE -

L'ampoule supérieure d'un volume de 10 cm^3 reçoit 5 g. de catalyseur, l'ampoule inférieure de 30 cm^3 en reçoit 15 g. L'ensemble est donc identique aux ampoules simples utilisées jusqu'ici qui ont un volume de 40 cm^3 , une charge de 20 g., et surtout qui ont le même diamètre. Mais lorsque les réactifs sont envoyés dans le nouveau dispositif au débit de 1 l./h., si la vitesse linéaire est toujours la même ainsi que la vitesse spatiale horaire dans l'ensemble formé par les deux ampoules (25), la vitesse spatiale horaire est de 100 dans la petite ampoule supérieure, donc égale à celle obtenue dans l'ampoule de 40 cm^3 avec un débit de 4 l./h.

Par conséquent, si c'est la vitesse spatiale qui détermine l'existence ou la disparition de la période de démarrage, le débit de 1 l./h. doit permettre de déceler une période de démarrage importante à la sortie de la petite ampoule supérieure, mais non à la sortie de l'ampoule inférieure. Par contre si c'est la vitesse linéaire qui est déterminante, comme cette vitesse est inchangée, la petite ampoule doit nous donner les mêmes résultats que ceux obtenus précédemment au même débit.

Quelques remarques préliminaires sur les résultats numériques obtenus ici doivent être faites tout d'abord. Nous sommes dans l'obligation d'effectuer des prélèvements de gaz sortants à des instants très rapprochés et sans perturber gravement la marche de la synthèse dans des appareils de très petite capacité. Il nous a fallu, pour y parvenir, employer des flacons de prélèvement ayant le volume minimum ($25 \text{ à } 30 \text{ cm}^3$) compatible avec la pré-

cision de l'analyse et de forme particulière. Ces flacons étaient au préalable remplis d'azote pour éviter toute variation de pression lors de leur mise en circuit. Aussi les gaz recueillis sont-ils souvent quelque peu dilués d'azote et ce gaz figure dans les résultats analytiques chaque fois que sa présence est constatée dans l'échantillon prélevé.

Le gaz de synthèse est donc envoyé dans les deux ampoules au débit d'un litre à l'heure. Des prélèvements sont effectués de temps à autre à la sortie de la seconde et de la première ampoule, les taux de contraction sont mesurés. Ces résultats figurent au tableau XII pour trois échantillons de catalyseur. Pour faciliter la comparaison avec les expériences antérieures, figurant dans le même tableau, à côté des résultats concernant l'ampoule inférieure, ceux relatifs à un essai fait dans une ampoule de 40 cm^3 à la même vitesse spatiale, donc au débit de 1 l./h. . A côté des résultats obtenus pour l'ampoule supérieure, sont ceux fournis par le catalyseur A 7 dans un récipient de 40 cm^3 à la même vitesse spatiale de 100 , mais au débit de 4 l./h.

Les prélèvements à la sortie de l'ampoule inférieure présentent beaucoup d'analogie avec ceux effectués antérieurement dans les expériences faites au même débit. Comme précédemment, la période de démarrage est à peine décelable. L'établissement des bilans permet de conclure à une formation importante d'homologues du méthane dès la mise en marche d'un catalyseur fraîchement réduit.

Par contre les résultats obtenus à la sortie de l'ampoule supérieure de 10 cm^3 ne présentent aucune analogie avec ceux des essais effectués au débit de 4 l./h. dans une ampoule de 40 cm^3 , c'est à dire à la même vitesse spatiale. Une heure à peine après la mise en route, les gaz sortants ont déjà la composition habituelle d'une synthèse Fischer en marche normale : faible taux de méthane, rapport CO/H_2 voisin de $0,5$, taux de conversion modéré.

L'absence de période de démarrage prolongée dans l'ampoule supérieure prouve donc que ce n'est pas la vitesse spatiale qui influe sur cette période de démarrage, mais la vitesse linéaire des réactifs, vitesse caractérisée ici par le débit horaire puisque tous les récipients ont même diamètre. Avec un débit suffisamment faible, la synthèse Fischer démarre immédiatement et un volume insuffisant de l'enceinte de catalyse a pour seule conséquence de limiter le taux de conversion des réactifs.

TABIEAU XII

T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂

Essais avec deux ampoules de catalyseur - Débit : 1 l./h.									
Catalyseur :		C.I.7		C.I.8		C.I.8		Essais avec une ampoule de 40cm. ³	
Ampoule inférieure	Temps depuis la mise en route:	4 h.	26 h.	1 h.	2 h.20 m.	1 h.30 m.	2 h.40 m.	C.I.5 Débit: 1 l./h.	
	CO ₂ % :	5,05	2,60	2,00	2,80	0,90	1,45	2 h.30 m.	27 h.
	CO % :	13,80	30,30	0	28,80	0,90	13,55	0	0
	H ₂ % :	73,00	60,80	87,20	60,50	53,70	68,20	0,50	33,20
	CH ₄ % :	7,25	5,80	10,80	7,90	44,00	16,80	1,60	65,00
Ampoule supérieure	taux de contr.:	0,32	0,52	0,32	0,40	0,13	0,29	98,50	1,05
	Temps depuis la mise en route:	5 h.	26 h.30 m.	1 h.20 m.	3 h.	2 h.	3 h.	0,10	0,54
	CO ₂ % :	0,35	1,75	0	1,00	1,10	1,90	A.7 Débit: 4 l./h.	
	CO % :	30,80	32,30	26,00	32,85	32,20	32,95	3 h.20 m.	29 h.
	H ₂ % :	63,30	62,10	63,60	63,00	63,00	63,00	5 h.20 m.	0
	CH ₄ % :	5,65	3,30	2,60	3,70	3,70	2,20	2,90	32,80
	taux de contr.:	0,77	0,45	0,45	0,44	0,40	0,48	77,30	59,10
								0,35	7,20
								0,30	0,75

La présence de fortes proportions de méthane dans des gaz n'ayant subi la catalyse que durant un temps limité et son absence presque complète lorsque le temps de contact est multiplié par quatre, pouvaient être interprétées, si l'on ne tenait pas compte des expériences précédentes avec deux ampoules, comme l'indice que, durant les premières heures de fonctionnement d'un catalyseur, le méthane, produit primaire de la réaction, subirait une transformation en hydrocarbures supérieurs dans le cas des faibles débits.

La technique des deux ampoules permet de contrôler aisément une telle hypothèse. Nous avons alors employé un appareil à deux ampoules de 10 cm.³ chacune, recevant toutes deux 20 g. de catalyseur. Après réduction, le gaz de synthèse est envoyé au débit de un litre à l'heure dans la seule ampoule supérieure tandis que l'ampoule inférieure est maintenue en atmosphère d'hydrogène.

Le tableau XIII, où sont portés les résultats analytiques de prélèvements effectués à divers temps t comptés depuis l'instant de la mise en marche, ainsi que les bilans de l'oxyde de carbone, révèlent tout d'abord qu'il n'est pas observé de période de démarrage. Dans les gaz sortants, hydrogène et oxyde de carbone sont sensiblement dans le rapport 0,5, le méthane se forme qu'en faibles proportions et, malgré la température modérée, le pourcentage d'oxyde de carbone transformé en homologues du méthane (groupés dans les bilans sous la rubrique $(CH_2)_n$) est relativement élevé.

Après 20 heures de fonctionnement de l'ampoule supérieure, les gaz sortants sont envoyés dans l'ampoule inférieure et des analyses et bilans sont effectués à intervalles réguliers, soit aux temps t' à partir de la mise en route de cette seconde ampoule. Quinze minutes après la mise en marche de la seconde ampoule, une première analyse indique que la moitié de l'oxyde de carbone n'ayant pas réagi dans la première ampoule est transformée en méthane et l'autre en hydrocarbures supérieurs. Une demi-heure plus tard, le méthane est déjà beaucoup moins abondant et il ne représente plus que 17 % de l'oxyde de carbone mis en jeu après six heures de marche. Néanmoins, le taux de méthane dans les gaz sortants demeure plus élevé quand les deux ampoules sont en fonctionnement que lorsque la seule ampoule supérieure est branchée. Les bilans montrent clairement que cette nouvelle quantité de méthane engendrée dans l'ampoule inférieure, l'est aux dépens des réactifs encore intacts.

Par conséquent, il ressort clairement des présentes expériences que les

TABIEAU XIII

Essais avec deux ampoules de 40 cm.³ - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 1 l./h.

Temps depuis la mise en route				Ampoule supérieure					Deux ampoules				
t		t'		Analyses				Taux de contraction	Analyses				Taux de contraction
				CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	
3 h. 15 m.				4,00	26,10	62,80	7,30	0,45 0,53					
19 h. 45 m.				1,60	33,30	69,90	1,20						
20 h.		15 m.							0	0,85	19,35	79,90	0,14
20 h. 50 m.		50 m.							0	16,65	18,00	65,50	0,13
26 h.		6 h.		3,15	28,80	62,00	4,70	0,61	0	33,30	40,50	28,20	0,22
43 h.		23 h.		1,45	28,60	64,30	5,80	0,63	5,90	23,20	52,40	19,60	0,31
Bilans de l'oxyde de carbone													
				CO %	CH ₄ %	(CH ₂) _n %	CO ₂ %		CO %	CH ₄ %	(CH ₂) _n %	CO ₂ % <td></td>	
3 h. 15 m.				33,80	9,40	51,60	5,20		0,30	32,00	67,70	0	
19 h. 45 m.				57,70	2,05	37,50	2,75		6,25	24,50	69,25	0	
20 h.		15 m.							19,90	16,90	63,20	0	
20 h. 50 m.		50 m.							23,20	19,65	51,30	5,85	
26 h.		6 h.		55,40	19,05	29,50	6,05						
43 h.		23 h.		55,30	10,70	31,20	2,80						

réactions de Sabatier Senderens et celles de la synthèse Fischer se produisent indépendamment et concurremment. Le méthane ne se forme pas par hydrogénation de chaînes aliphatiques et lorsqu'il s'est formé à partir du gaz de synthèse, il ne saurait être tenu pour le principal réactif dans la production de ses homologues.

IV - MESURE DES EFFETS THERMIQUES DE LA SYNTHÈSE

Les expériences du présent chapitre viennent de mettre en lumière les paramètres qui favorisent la formation prédominante du méthane sur un catalyseur fraîchement réduit durant la période de démarrage. Pour que le méthane constitue le produit principal voir même exclusif de la catalyse, il faut augmenter la température, la concentration du gaz de synthèse ou la vitesse linéaire des réactifs. La synthèse Fischer et plus encore celle du méthane à partir du gaz à l'eau sont des réactions très exothermiques et, quels que soient les dispositifs mis en oeuvre, il est impossible d'admettre qu'elles ont lieu dans des conditions rigoureusement isothermes. Il est évident que les trois paramètres précédents ne peuvent manquer d'agir sur l'écart inévitable de température que provoque la synthèse entre le four thermostatisé de chauffage et la colonne de catalyseur en fonctionnement.

Il est donc extrêmement important de mesurer cet écart comme d'examiner ses variations en fonction des conditions expérimentales et surtout au cours de cette évolution d'activité qui caractérise la période de démarrage. Pour ces mesures, l'ampoule de catalyse de 40 cm.³ est munie intérieurement d'une gaine en verre mince permettant le passage d'un couple thermoélectrique cuivre-constantan de faible diamètre, donc de faible inertie thermique. Ce couple peut fournir des indications sur l'écart de température entre le four et chaque couche de catalyseur durant la synthèse.

Les expériences correspondantes n'ont pas été poursuivies en général plus de vingt-quatre heures car, comme on va le voir, les phénomènes thermiques les plus importants se manifestent dans ce délai et s'atténuent rapidement quand l'expérience se prolonge. La température constante du four est dans presque tous les cas de 175°, et les deux autres paramètres, vitesse linéaire des réactifs et concentration du gaz de synthèse, varient d'une expérience à l'autre dans les limites habituelles.

G - CATALYSEUR C.I.10, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 4 l./h.

Avant, comme pendant l'expérience, le couple cuivre-constantan permet de tracer la courbe de distribution de température dans la colonne de catalyseur longue de sept centimètres. Trois de ces courbes sont reproduites sur la figure 4. La courbe 1 a été enregistrée juste avant que le courant de réactifs soit substitué au courant d'hydrogène pur utilisé pour la réduction du catalyseur et son refroidissement jusqu'à la température choisie pour la synthèse.

Un quart d'heure après la mise en route de l'expérience, le couple indique que les toutes premières couches de catalyseur sont portées par la réaction à une température de plus de 230° (courbe 2). Cette température diminue rapidement quand on s'éloigne du point d'arrivée des gaz frais sur le catalyseur et dans le tiers inférieur de l'enceinte, elle demeure comprise entre 185 et 180° .

Le tableau XIV, où sont portés, en fonction du temps, le maximum de température enregistré, le taux de contraction et la composition des gaz sortants, montrent que ce maximum se maintient aux environs de 230 ou 225° durant presque toute la durée de la période de démarrage. Une analyse faite une heure et demie après la mise en route confirme que le catalyseur travaille à peu près exclusivement en synthèse Sabatier-Senderens, le gaz carbonique et le méthane constituant 94% de l'échantillon prélevé, alors que presque tout le gaz de synthèse est consommé.

Il est donc clair que la transformation, quoique pratiquement totale, se limite aux toutes premières couches de catalyseur. Et il n'est pas surprenant qu'une réaction très exothermique chauffe fortement la mince couche de catalyseur qui suffit à la réaliser.

Pendant la nuit qui suit la mise en route de l'expérience, le catalyseur évolue et la synthèse Fischer se substitue à celle du méthane au moins en grande partie. Le lendemain matin, on trouve en effet un peu d'huile dans le premier condenseur et une analyse effectuée après 18 heures de marche confirme cette conclusion, les gaz sortants ne titrant plus que 3% de méthane. La courbe 3 de la figure 4 montre qu'en même temps la distribution de température s'est considérablement modifiée. Le maximum n'est plus alors que de 192° et il est beaucoup plus étalé. Par conséquent, les réactions de la synthèse Fischer mettent en jeu toute la colonne de catalyseur et non

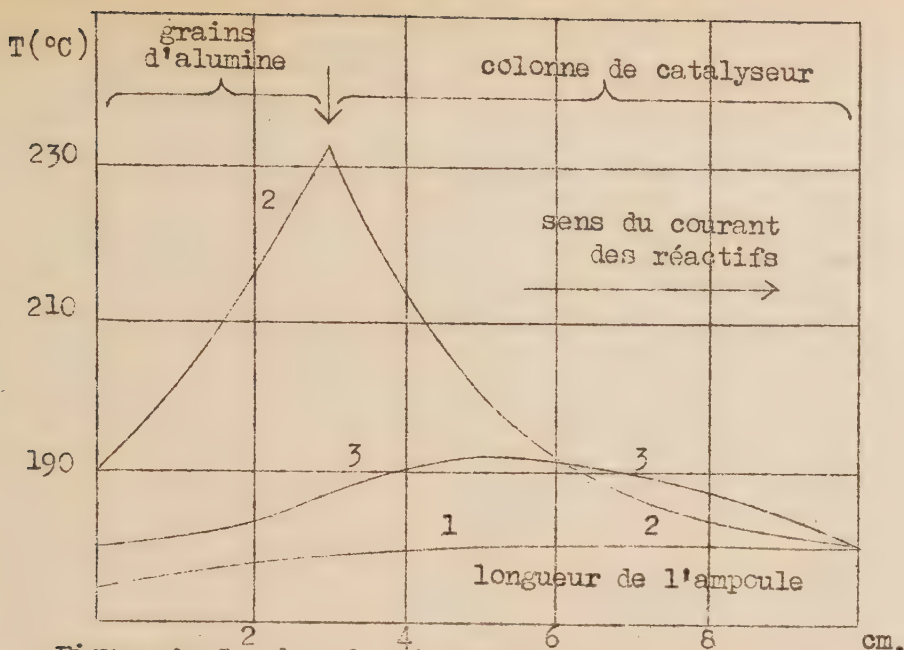


Figure 4 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience G).

Courbe 1 - avant le début de l'expérience,
 Courbe 2 - 15 minutes après la mise en marche,
 Courbe 3 - après 19 h.30 m. de fonctionnement.

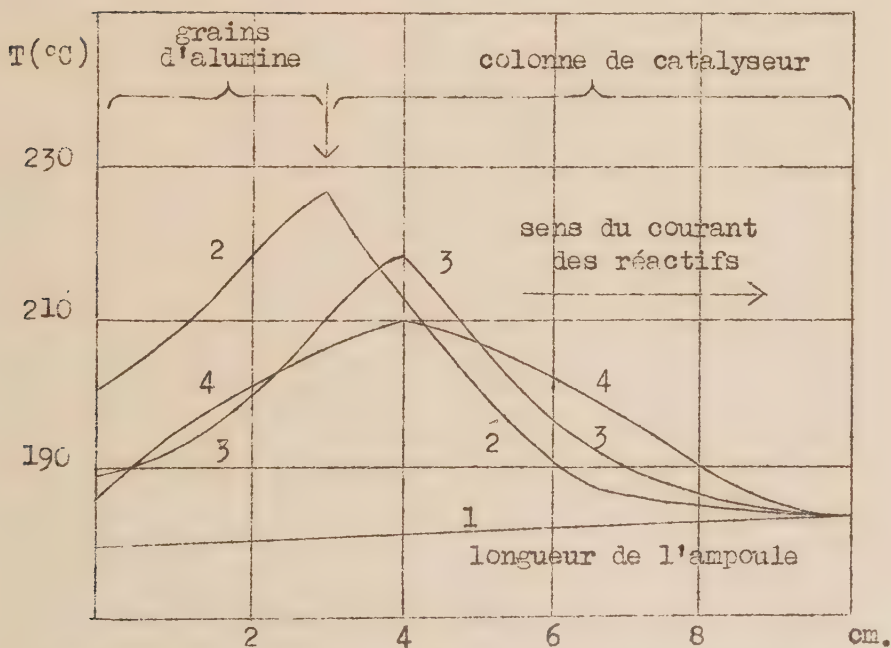


Figure 5 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience H).

Courbe 1 - avant la mise en marche,
 Courbe 2 - après 2 h.30 m. de marche,
 Courbe 3 - après 17 h.40 m.,
 Courbe 4 - après 25 h.20 m..

TABLEAU XIV

Catalyseur C.I.10 - T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 4 l./h.

Temps depuis la mise en route	Température maximum	Taux de contraction	Gaz sortants			
			CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %
30 m.	232°	0,19				
1 h.	230°	0,28				
1 h. 30 m.	230°	0,29	24,60	0	6,00	69,00
2 h.	230°	0,31				
2 h. 30 m.	230°	0,30				
4 h.	228°	0,33				
7 h. 15 m.	225°	0,30				
18 h.	192°	0,47	1,60	29,90	65,10	2,95

TABLEAU XV

Même catalyseur et conditions opératoires identiques, mais purge préalable à l'azote.

15 m.	216°	0,16				
45 m.	224°	0,34				
1 h. 15 m.	224°	0,33				
1 h. 45 m.	225°	0,34	26,50	0,70	1,45	70,60
2 h. 20 m.	225°	0,33				
3 h. 20 m.	225°	0,32				
5 h. 20 m.	224°	0,32				
16 h. 20 m.	213°	0,30				
17 h. 40 m.	213°	0,25	28,20	0,70	15,60	54,00
22 h. 35 m.	213°	0,25				
25 h. 20 m.	210°	0,24	15,50	4,35	34,40	44,60

ses premières couches. Le taux de conversion est par surcroît très modéré, ce qui contribue à éviter tout échauffement important de la masse de contact.

H - CATALYSEUR C.I.10, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 4 l./h., PURGE PREALABLE

A l'AZOTE - L'expérience précédente a été répétée sur un autre échantillon du même catalyseur, mais après réduction, cet échantillon a été lavé pendant 14 heures à 175° avec de l'azote très pur afin d'éliminer la majeure partie de l'hydrogène adsorbé durant la réduction et le refroidissement ultérieur.

Les courbes de distribution de la température reproduites sur la figure 5 et les résultats numériques du tableau XV montrent clairement que cette purge ne modifie absolument pas le phénomène. Le catalyseur présente toujours une période de démarrage qui se poursuit même un peu plus longtemps que dans l'expérience précédente, puisqu'elle n'est pas achevée au bout de 25 heures. A ce moment, les gaz sortants, qui dosaient 70 % de méthane au début de l'expérience, en contiennent encore 44 %. Simultanément, le maximum de température n'est descendu que de 225 à 210°. Ce maximum est toujours assez aigu, mais les courbes 2, 3 et 4 de la figure 5 montrent qu'il se déplace vers le milieu de la colonne de catalyseur en s'atténuant.

Il est donc clair qu'un lavage à l'azote, c'est à dire une élimination au moins partielle de l'hydrogène préalablement adsorbé, ne contribue en rien à diminuer la période de démarrage d'un catalyseur Fischer dans les conditions où cette période est importante. Il semble même, en comparant les courbes et tableaux des expériences G et H que le traitement à l'azote favorise plutôt la prolongation de l'activité en synthèse Sabatier-Senderens.

C'est ce que nous a confirmé une seconde expérience analogue à la précédente et portant toujours sur le même catalyseur C.I.10. La période de démarrage a été plus longue. Vingt-cinq heures après la mise en marche, le taux de méthane dans les gaz sortants est de 63 %, aucune trace d'huile n'apparaît dans le condenseur à glace. La courbe de distribution de température enregistrée à cet instant (figure 6, courbe 2) montre que le maximum de température est encore de 230° (contre 240° à la mise en route - courbe 1) et ne s'est déplacé que de quelques millimètres au delà du point d'arrivée des gaz frais.

Après une purge à l'azote, la période de démarrage est donc plus longue au débit de quatre litres à l'heure. Nous avons vu plus haut qu'avec un dé-

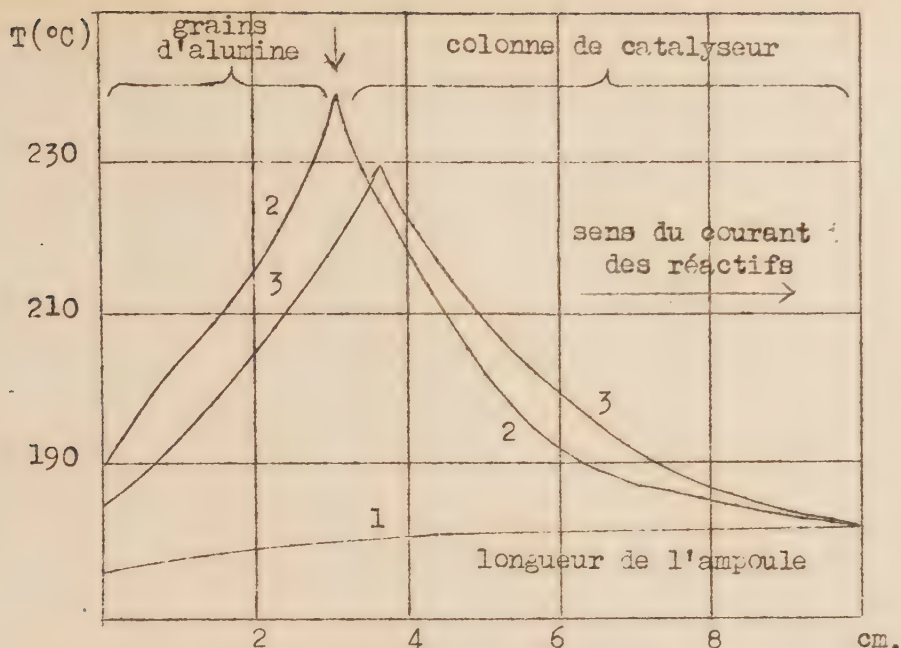


Figure 6 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience I).

Courbe 1 - avant le début de l'expérience,
 Courbe 2 - 20 minutes après la mise en marche,
 Courbe 3 - après 25 heures de fonctionnement.

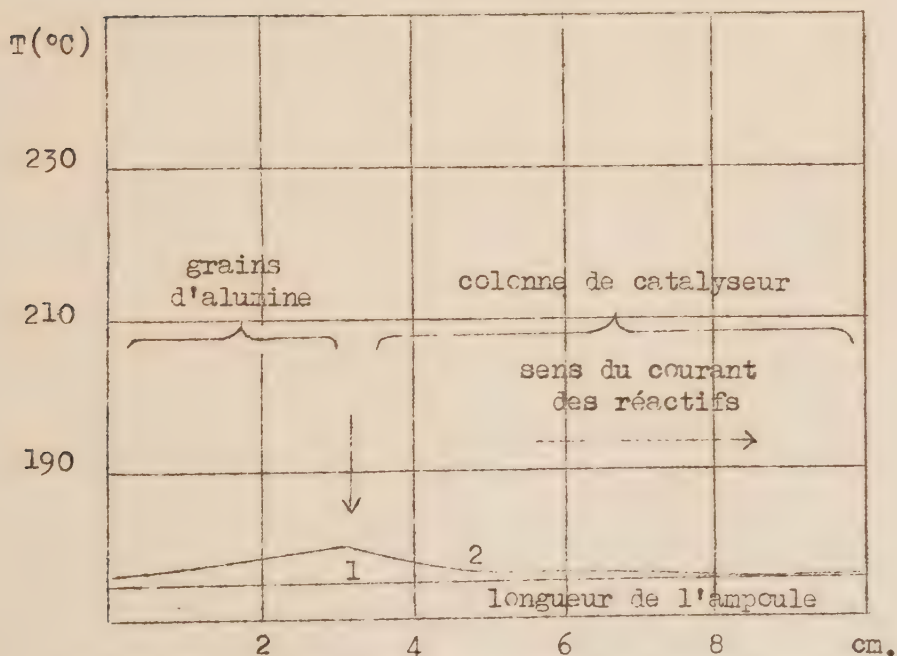


Figure 7 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience J).

Courbe 1 - avant la mise en marche,
 Courbe 2 - après 50 minutes de marche.

bit quatre fois moindre et à la même température, cette purge a pour conséquence une augmentation du rendement en hydrocarbures condensables lors de la mise en route. Mais dans ce cas il n'y a pratiquement pas de période de démarrage. Par conséquent, si l'élimination de l'hydrogène adsorbé préalablement a, dans la synthèse Fischer, une légère influence sur le rendement du catalyseur fraîchement réduit, cette opération n'entrave en rien l'activité de ce catalyseur dans la synthèse du méthane et même lui est dans une certaine mesure favorable.

Nous avons également procédé à des lavages à l'azote du catalyseur au cours de la période de démarrage, soit dès qu'est atteint le maximum de température, soit ultérieurement. Aucun effet n'a été observé. La température décroît au moment de l'introduction de l'azote, mais aussitôt que le gaz de synthèse est envoyé à nouveau sur le catalyseur, la température revient à sa valeur antérieure. Plusieurs lavages au cours de la période de démarrage n'en ont pas diminué la durée, et l'évolution vers la synthèse Fischer n'est observée qu'au bout du même temps de passage du gaz de synthèse dans l'enceinte.

J - CATALYSEUR C.I.12, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 1 l./h.

Comme nous l'avons vu, la réduction du débit des réactifs est une méthode efficace pour diminuer ou même supprimer la période de démarrage d'un catalyseur Fischer. Il est par conséquent intéressant d'examiner les phénomènes thermiques avec un débit faible, celui d'un litre à l'heure déjà souvent utilisé.

Dans cette expérience, la température initiale du catalyseur avant l'envoi des réactifs était de 175° comme le montre la courbe 1 de la figure 7. Quelques instants après la mise en route, un léger maximum s'observe peu au delà de l'entrée des gaz mais il ne dépasse jamais 180° (courbe 2).

Ceci suffit à indiquer qu'il n'y a pratiquement pas de période de démarrage, comme il fallait s'y attendre. C'est ce que confirment les analyses de gaz sortants données au tableau XVI. Le dépôt des premières gouttes d'huile dans le condenseur est observé quatre heures à peine après la mise en route.

TABLEAU XVI

Catalyseur C.I.12, T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ - Débit : 1 l./h.

Temps depuis la mise en route	Température maxima	Taux de contraction	Gaz sortants			
			CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %
15 m.	178°	0,46				
50 m.	180°	0,14				
1 h. 15 m.	180°	0,12	0,70	0	72,20	26,10
2 h. 15 m.	180°	0,12				
3 h. 45 m.	180°	0,21				
4 h. 45 m.	180°	0,25	9,10	14,70	50,10	23,50
17 h. 35 m.	180°	0,23				
19 h. 15 m.	178°	0,28	10,50	15,20	57,00	16,70

TABLEAU XVII

Catalyseur C.I.10, T = 175°C - Mélange CO + 2 H₂ + 3 CH₄ - Débit:4 l./h.

15 m.	193°	0,58	0,80 ^(a)				
30 m.	189°	0,14	0,47	0	0	6,85	89,75
45 m.	193°	0,11	0,36				
1 h.	189°	0,26	0,63				
1 h. 45 m.	188°	0,17	0,60	4,10	0,70	6,80	88,00
17 h.	184°	0,24	0,63				
18 h. 30 m.	178°	0,31	0,78				
21 h. 55 m.	175°	0,46	0,74	2,55	5,10	6,40	84,50

(^a) Le premier des taux de contraction est rapporté au gaz de synthèse, le second au mélange de ce gaz et de méthane.

K - CATALYSEUR C.I.10, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$, DEBIT 4 l./h.

L'abaissement des concentrations en oxyde de carbone et hydrogène qu'entraîne la dilution du gaz de synthèse par le méthane ou l'azote, est la seconde méthode reconnue plus haut comme efficace pour réduire la durée et l'importance de la période de démarrage. Il était donc indispensable d'examiner l'influence de ce paramètre sur les effets thermiques. C'est ce qui a été fait en utilisant le méthane comme diluant.

Avant le début de l'expérience, la température de l'enceinte (courbe 1 de la figure 8) est toujours de 175° . quinze minutes après la mise en marche de l'expérience un maximum à 193° est observé à l'entrée des gaz et il est enregistré à nouveau à la 45^{ème} minute. Mais il ne tarde pas à baisser comme le montrent les températures du tableau XVII. Une analyse des gaz sortants effectuée trente minutes après le début de l'expérience révèle une consommation de méthane. Les premières gouttes d'hydrocarbures liquides se déposent dans le piège à glace environ une heure plus tard. Au bout de 22 heures de fonctionnement, la température est retombée à 175° en tout point de la colonne de catalyseur.

Une dilution du gaz de synthèse a donc également pour effet de supprimer tout échauffement important du catalyseur comme de faire disparaître la période de démarrage.

V - INFLUENCE D'UNE CARBURATION PREALABLE DU CATALYSEUR -

Les métaux susceptibles de constituer l'élément actif des catalyseurs Fischer, nickel, cobalt et fer, sont capables de se transformer en carbures métalliques lorsqu'on les traite par l'oxyde de carbone pur à des températures très voisines de celles de la synthèse Fischer, ainsi que l'ont démontré divers auteurs comme Bahr et Jessen (²²). La présence de tels carbures a été décelée dans les catalyseurs Fischer après fonctionnement et leur rôle comme intermédiaire de la synthèse est invoqué par Fischer lui-même (⁴).

Se fondant sur une étude cinétique des réactions de carburation par le gaz de synthèse et de réduction du carbure de cobalt par l'hydrogène, Craxford (⁹) a proposé d'expliquer la période de démarrage de la manière suivante. Un catalyseur fraîchement réduit par l'hydrogène pur ne contient comme centres actifs que des atomes métalliques dont le pouvoir hydrogénant élevé conduit forcément au méthane. Ce n'est qu'après un certain temps de

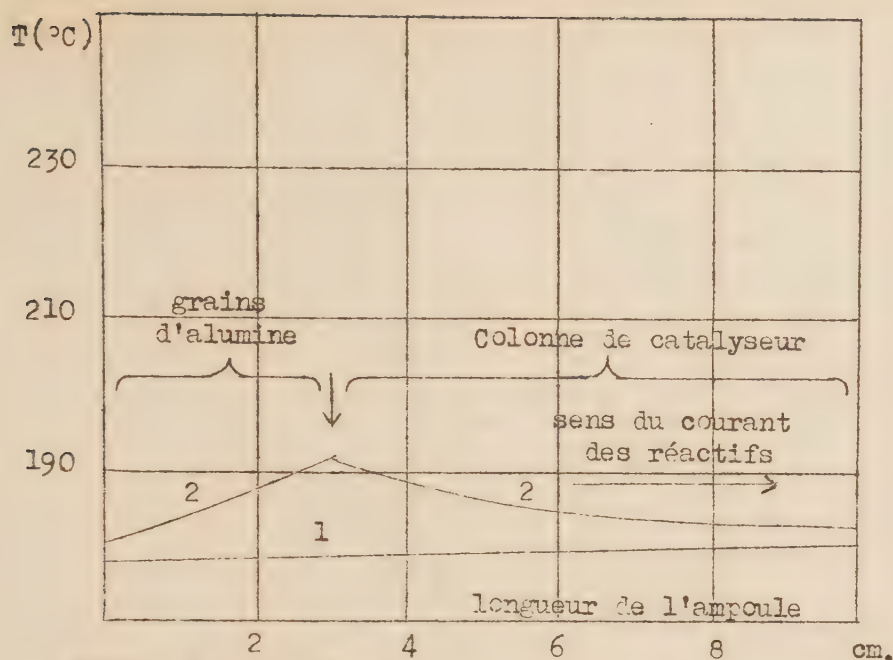


Figure 8 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience K).

Courbe 1 - avant le début de l'expérience,
 Courbe 2 - 45 minutes après la mise en marche.

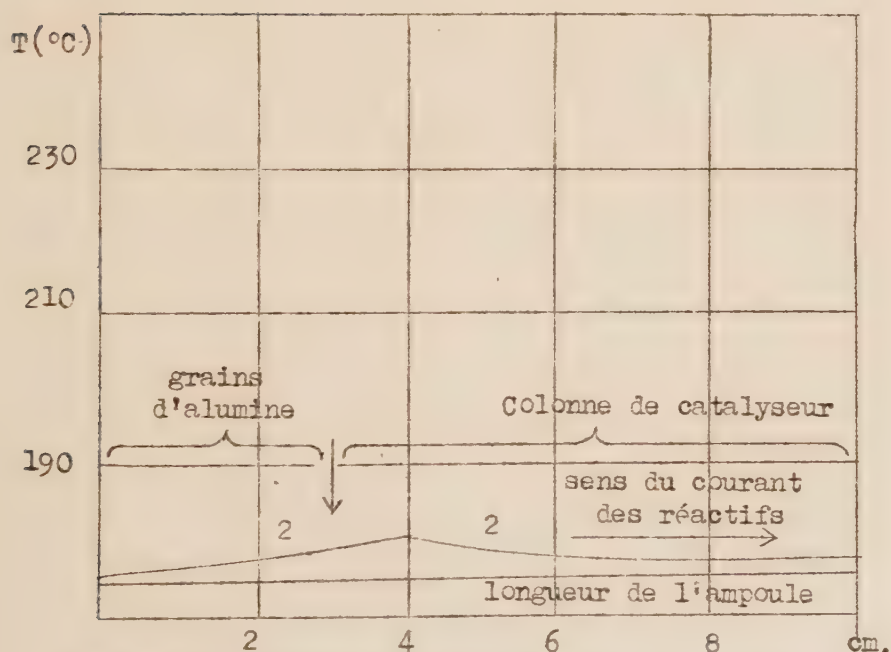


Figure 9 - Courbes de répartition de température dans la colonne de catalyseur (expérience L).

Courbe 1 - avant la mise en marche
 Courbe 2 - 45 minutes après le début de l'expérience.

passage du gaz de synthèse qu'une carburation partielle des atomes métalliques réduit assez le pouvoir hydrogénant pour faire prédominer sur la synthèse du méthane, la formation des radicaux CH_2 polymérisables en chaînes aliphatiques.

Il est incontestable que lorsque les conditions opératoires sont telles que l'on observe une longue période de démarrage, le catalyseur doit subir une certaine évolution d'activité pour parvenir à engendrer des homologues du méthane de préférence à ce dernier. Mais il ressort clairement de nos expériences précédentes qu'une telle évolution n'est nullement indispensable et qu'il suffit de modifier la valeur d'un paramètre cinétique, température, concentration ou débit, pour obtenir la synthèse de chaînes aliphatiques avec un catalyseur fraîchement réduit.

Il est non moins évident que ces modifications des conditions opératoires ne sauraient favoriser à un point tel la carburation du catalyseur que la période de démarrage puisse en être ramenée de plusieurs jours à quelques heures, voir à quelques minutes.

Toutefois, pour mettre pleinement en lumière les avantages à attendre de la carburation d'un catalyseur, la méthode la plus directe consiste à procéder, après réduction du catalyseur, à sa carburation plus ou moins poussée par le l'oxyde de carbone pur ou dilué d'un gaz inerte, mais exempt d'hydrogène, puis à examiner le comportement de ce catalyseur vis à vis du gaz de synthèse.

L - CATALYSEUR C.I.10 FORTEMENT CARBURE, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 4 l./h.

Au terme de la réduction habituelle à 450° , le catalyseur est refroidi jusqu'à 175° en atmosphère d'hydrogène puis soumis à l'action d'un courant d'oxyde de carbone pur au débit de 0,35 l./h. durant 36 heures. La carburation est pratiquement complète.

L'expérience de synthèse est alors effectuée et ses résultats en sont donnés au tableau XVIII. Les courbes de distribution de température juste avant la mise en route et 45 minutes plus tard sont reproduites sur la figure 9. L'élévation de température est très faible. Les taux de contraction et les analyses de gaz sortants démontrant clairement que cette masse de contact est presque inactive. Il ne se condense pas d'huile dans le piège maintenu à 0° et, avant les pièges, les gaz ont tout juste une légère odeur

TABLEAU XVIII

- 65 -

Catalyseur C.I.10 fortement carburé - $T = 175^{\circ}\text{C}$ -
 Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ - Débit : 4 l./h.

Temps depuis la mise en route	Température maxima	Taux de contraction	Gaz sortants			
			$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$	$\text{CH}_4\%$
15 m.	179°	0,80				
45 m.	180°	0,86	0	33,50	62,00	4,00
1 h.	177°	0,90				
4 h.	177°	0,81				
6 h. 45 m.	177°	0,90	0	29,80	67,10	1,00
17 h. 30 m.	177°	0,90				
20 h. 20 m.	177°	0,91	0	29,00	69,40	0,80

TABLEAU XIX

Catalyseur C.I.12 incomplètement carburé - $T = 175^{\circ}\text{C}$ -
 Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ - Débit : 4 l./h.

2 h. 45 m.	175°	0,95	0	33,00	67,00	0
18 h. 05 m.	175°	0,92	0	31,50	68,50	0
25 h.	185°	0,95	0	32,50	65,50	0
Lavage à l'hydrogène						
20 m.	197°	0,58	0	30,70	68,00	0
1 h.	190°	0,73				
2 h.	186°	0,82				
3 h. 30 m.	186°	0,82	0	33,60	66,50	0

TABLEAU XX

Catalyseur C.I.12 faiblement carburé - $T = 175^{\circ}\text{C}$ -
 Mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ - Débit : 4 l./h.

15 m.	198°	0,26	6,00	11,40	65,00	17,00
25 m.	190°	0,22				
45 m.	196°	0,16				
1 h. 10 m.	192°	0,38				
1 h. 30 m.	189°	0,55				
2 h.	189°	0,55				
2 h. 30 m.	187°	0,56	0,60	33,30	61,50	4,20
17 h.	182°	0,64	1,24	29,80	62,50	6,20

d'essence.

Il est donc clair qu'une carburation poussée des catalyseurs leur ôte pratiquement toute activité dans la synthèse Fischer.

M - CATALYSEUR C.I. 12 INCOMPLETEMENT CARBURE, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT

4 l./h. - Il est évident qu'au cours de la synthèse, la carburation demeure sûrement limitée. Aussi avons-nous recommencé l'expérience précédente avec un catalyseur dont la carburation n'est que partielle. Pour obtenir ce résultat, nous avons suivi par l'analyse des gaz sortants le traitement de carburation. Le courant d'oxyde de carbone, au débit de 0,3 l./h. est envoyé pendant 18 heures. Au début, la réaction de carburation est rapide mais elle se ralentit comme le montrent les taux de gaz carbonique trouvés dans les gaz sortants :

Temps depuis la mise en route :	2 h.	4 h.	18 h.
$\text{CO}_2\%$:	79 %	19 %	5,4 %

Le volume d'oxyde de carbone consommé au cours de la carburation est d'environ 2,30 litres. Nous sommes donc sûrs que la carburation n'est pas complète car la transformation totale du nickel de notre échantillon de catalyseur eut exigé plus de trois litres d'oxyde de carbone.

Comme le montrent les résultats du tableau XIX, ce catalyseur est pratiquement inactif. Dès le début de l'expérience, le taux de contraction s'établit à 0,95 et la température se maintient à 175°. Les analyses montrent que les gaz sortants ont sensiblement la composition du mélange initial et qu'ils sont exempts de méthane.

Après un jour de marche infructueuse à 175°, la température est élevée à 185° mais cela n'entraîne aucune amélioration. Durant quelques minutes, le taux de contraction se maintient à 0,91, mais il revient bientôt à 0,95.

Il est alors procédé à un lavage à l'hydrogène pur pendant 17 heures, à la température actuelle de l'expérience. Après une heure de lavage, un échantillon de gaz est prélevé à la sortie de l'ampoule de catalyse. Il donne à l'analyse : 8 % de méthane et 89 % d'hydrogène. Il y a donc soit réduction d'une partie du carbure de nickel au cours de ce lavage, soit dégradation par l'hydrogène d'hydrocarbures lourds demeurés sur le catalyseur, mais cette seconde hypothèse est rendue très improbable par l'inactivité observée antérieurement.

Lorsque le gaz de synthèse est à nouveau envoyé sur le catalyseur, celui-ci fait preuve d'une activité moins faible que précédemment. Vingt minutes après cette remise en marche, le taux de contraction est de 0,58 et la température maxima atteinte 197°, soit 12° de plus que celle du four. Cette amélioration ne se conserve pas complètement quand l'expérience se prolonge, mais, tout en diminuant, l'activité demeure supérieure à ce qu'elle était avant le lavage par l'hydrogène.

Un second lavage d'une durée de 40 heures à 185° est effectué. Durant la première heure on constate la transformation de 0,45 litre d'hydrogène, la consommation totale de ce gaz dans les 40 heures étant de 0,56 litre, ce qui ne correspond qu'à une réduction très modérée du carbure. Lors de la remise en route de la synthèse, le taux de contraction est de 0,57 et les gaz sortants titrent un peu de méthane, mais ce gaz disparaît peu après.

Il est donc clair qu'un catalyseur incomplètement carburé est absolument incapable d'engendrer des chaînes aliphatiques. Dans la mesure où le traitement par l'hydrogène pur à la température de l'expérience peut régénérer des atomes de nickel métallique, le catalyseur partiellement décarburé fait preuve d'une certaine activité, mais celle-ci demeure très inférieure à l'activité d'un catalyseur non carburé.

N - CATALYSEUR C.I.12 FAIBLEMENT CARBURE, MELANGE $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, DEBIT 4 l./h.

Devant les résultats négatifs fournis par les catalyseurs soumis à une carburation poussée, nous avons expérimenté un catalyseur plus faiblement carburé. Pour obtenir ce résultat, un mélange d'oxyde de carbone et d'azote à 75 % de ce dernier a été envoyé pendant 4 heures et demie sur un échantillon de catalyseur C.I.12 fraîchement réduit maintenu à la température de 180°. Le débit du mélange carburant était de 1,1 litre à l'heure. Le débit partiel d'oxyde de carbone est donc sensiblement le même que précédemment.

Une analyse des gaz sortants effectuée 25 minutes après le début de la carburation indique l'absence d'anhydride carbonique et la présence de quantités importantes d'hydrocarbures à côté d'un peu d'hydrogène. Les résultats analytiques démontrent qu'en plus du méthane il s'est formé des hydrocarbures supérieurs.

Une autre analyse faite au terme du traitement par l'oxyde de carbone dilué, donne la composition suivante : 2,5 % de gaz carbonique, 1,9 % d'oxyde de carbone, 0,6 % d'hydrogène, 25 % de méthane et 70 % d'azote.

Il est donc évident qu'à côté de la réaction de carburation :



la synthèse Fischer a lieu entre l'oxyde de carbone envoyé et l'hydrogène préalablement adsorbé par le catalyseur réduit.

Dès l'envoi du gaz de synthèse sur ce catalyseur faiblement carburé, (Tableau XX) on observe une élévation de température assez notable (23°) et un taux de contraction (0,26) correspondant à une activité satisfaisante. Les 17 % de méthane trouvés dans les gaz sortants quinze minutes après la mise en route ne correspondent qu'à une partie des réactifs transformés. La synthèse Fischer démarre donc de manière assez satisfaisante. Mais l'activité diminue très rapidement. Deux heures et demie après le début de l'essai, le taux de contraction s'est élevé à 0,56 et les gaz sortants ne contiennent plus que 4,2 % de méthane. La durée de vie de ce catalyseur, pourtant faiblement carburé, est donc nettement plus faible que celle d'un catalyseur non carburé préalablement.

Tous récemment, Hofer et collaborateurs (²³) ont examiné les effets de la carburation préalable de catalyseurs au cobalt sur la synthèse Fischer et sont arrivés à des conclusions identiques à celles qui résultent clairement des expériences précédentes. Ils affirment, et nous ne pouvons qu'étendre ces conclusions aux catalyseurs à base de nickel, que la présence de quantités importantes de carbure métallique inhibe la synthèse et qu'alors que les échantillons préalablement carburés révèlent encore après synthèse la présence de carbure à l'examen aux rayons X, cette présence ne s'observe jamais dans les catalyseurs non carburés au préalable, quelle que soit la durée de fonctionnement dans la synthèse.

Les mesures d'Andersen et collaborateurs (¹⁸) montrent que la carburation d'un catalyseur au cobalt n'en modifie pas la surface spécifique. Par contre l'adsorption activée de l'oxyde de carbone à moins 195° est presque inhibée par cette carburation et la réduction ultérieure du carbure par l'hydrogène ne restitue qu'en partie le pouvoir adsorbant. Ce fait doit être rapproché des résultats de Goepfert (¹¹) montrant que le vieillissement de nos catalyseurs agit aussi sur l'adsorption de l'hydrogène.

Dans ce chapitre, nous avons donc pu apporter d'importantes précisions sur la période de démarrage des catalyseurs Fischer.

Tout d'abord cette période n'existe que dans certaines conditions d'emploi des catalyseurs fraîchement réduits : température relativement élevée, concentration et débit convenable du gaz de synthèse . Tout abaissement de ces trois paramètres ou de l'un d'entre eux entraîne la diminution et même la disparition de la période de démarrage.

Le fait que c'est la vitesse linéaire et non le temps de contact qui régit le phénomène appelé période de démarrage démontre clairement que l'on ne peut voir dans la prédominance de la formation de méthane au cours de cette période le résultat d'une concurrence entre deux processus cinétiques.

Les mesures de température du catalyseur confirment pleinement cette conclusion. Lorsque les conditions sont telles que l'on se trouve en période de démarrage, les réactifs sont à peu près totalement transformés dans la portion du catalyseur qui est à une température de 230 à 240°.

Or il a été clairement établi par Tsuneoka et Murata ⁽²⁴⁾ et pleinement confirmé par Craxford ⁽⁹⁾ qu'au dessus de 225° la formation d'huile au contact de catalyseurs Fischer au cobalt ou au nickel disparaît au profit de la production exclusive de méthane.

Par conséquent la période de démarrage résulte simplement de l'auto-échauffement du catalyseur fraîchement réduit. Si la température atteint 230° ou plus, le catalyseur ne saurait évidemment engendrer autre chose que du méthane. Toute méthode capable de diminuer la quantité de chaleur libérée par la réaction dans l'unité de temps ne peut manquer de s'opposer à l'échauffement, donc de diminuer ou même de faire disparaître la période de démarrage. La diminution de la température et l'abaissement des pressions partielles d'oxyde de carbone et d'hydrogène par dilution ralentissent évidemment la vitesse de la réaction. La baisse du débit entraîne une réduction à peu près proportionnelle de l'énergie libérée. Il est donc tout à fait normal que la période de démarrage puisse être supprimée par l'une quelconque de ces trois méthodes.

Un fait important se dégage de cette première conclusion. Le catalyseur fraîchement réduit est capable d'engendrer des chaînes aliphatiques comme un catalyseur fonctionnant depuis un temps plus ou moins long. Aucune modification du catalyseur n'est donc indispensable après le traitement réducteur, pour que se réalise la synthèse Fischer, contrairement à ce

qu'avaient cru pouvoir conclure certains expérimentateurs.

Il n'en demeure cependant pas moins certain qu'une certaine évolution doit être subie par les catalyseurs puisque, mis en marche dans des conditions leur permettant initialement de s'échauffer de manière à donner naissance à peu près exclusivement à du méthane, l'échauffement diminue progressivement au bout d'un certain temps, quelques heures ou quelques jours, et la synthèse Fischer se substitue à celle du méthane.

Puisque l'échauffement diminue, c'est donc que l'activité du catalyseur baisse et ceci ne peut qu'être la conséquence d'une modification assez importante des propriétés adsorbantes de la surface active. A son tour l'adsorption ne peut être réduite que par l'une des deux causes suivantes : encrassement ou modification chimique des centres actifs.

Avant de discuter ce point, soulignons tout de suite qu'il est normal que cette évolution d'activité cesse pratiquement avec la période de démarrage puisque simultanément la température diminue et que l'évolution d'activité se produit quand le catalyseur est porté par la réaction elle-même nettement au-dessus de 200° .

La seule interprétation proposée jusqu'ici pour l'évolution d'activité au cours de la période de démarrage, est la carburation des atomes du métal réduit, cobalt ou nickel. Mais nos expériences avec des catalyseurs au nickel préalablement carburés comme celles du Bureau of Mines (²³, ¹⁸) sur des masses de contact au cobalt fortement carburés suffisent amplement à démontrer que la transformation même partielle du métal en carbure inhibe à peu près complètement l'activité Fischer.

Il serait hardi d'en conclure que l'absence complète de carbure métallique est indispensable à la synthèse Fischer. Il ne faut pas oublier, en effet, que dans cette catalyse, les temps de contact sont anormalement faibles ce qui démontre que le nombre de centres vraiment actifs dans cette synthèse est extrêmement faible. Alors que la synthèse Fischer est encore loin d'atteindre le rendement théorique avec une vitesse spatiale de 100 ou 125, les expériences du présent chapitre démontrent que la synthèse du méthane a lieu vers 230 en ne mettant en jeu qu'à peine plus du dixième de la colonne de catalyseur, elle pourrait donc être réalisée avec un rendement de 100 % à la vitesse spatiale de 1000 au moins. Le nombre de centres actifs intéressés à la formation du méthane est donc très supérieur à celui des centres qui réalisent la synthèse des chaînes aliphatiques.

Il est normal d'admettre que l'évolution qui se produit au cours de la période de démarrage a pour conséquence d'arrêter l'activité de ces centres supplémentaires sans nuire sérieusement à l'activité des rares centres responsables de la synthèse Fischer. Mais il ne semble plus du tout certain que ce soit la carburation des centres aptes à engendrer le méthane qui les met hors d'état de fonctionner. A moins cependant que le traitement préalable de carburation n'agisse d'abord sur les centres actifs en Fischer et ait ainsi un effet différent de la carburation qui se produirait éventuellement pendant la période de démarrage.

o
o o
o

Chapitre Cinquième

INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION DES CATALYSEURS SUR LEUR ACTIVITE

Les catalyseurs préparés par nos soins au fur et à mesure des besoins de notre travail et des autres recherches poursuivies simultanément dans notre laboratoire, ont été numérotés dans l'ordre chronologique. Or il suffit de passer en revue les résultats des chapitres précédents pour constater que certaines préparations n'ont pas été utilisées dans les expériences citées.

C'est que nous avons rapidement constaté que de très légères modifications apportées dans le procédé d'élaboration de nos masses de contact pouvaient avoir pour conséquence de modifier plus ou moins profondément leur activité dans la synthèse Fischer.

Les principales différences observées au cours des recherches résumées plus haut sont les suivantes. Quelques masses de contact sont pratiquement dépourvues d'une activité acceptable. Mais beaucoup plus souvent, les catalyseurs se différencient entre eux par la durée de la période de démarrage quand on les utilise dans des conditions propices à l'obtention d'une telle période, et par leur aptitude à faire participer le méthane à la synthèse Fischer.

Les travaux résumés dans les deux chapitres précédents doivent donc être complétés par une étude de l'influence des conditions de préparation du catalyseur, tant sur la participation du méthane que sur la période de démarrage.

Mais une telle étude pour être complète devrait comporter un examen systématique de chacune des nombreuses opérations qui se succèdent entre le moment où débute la fabrication et celui où le catalyseur réduit est utilisé pour la synthèse. Conditions de précipitation, ébullition, lavage, séchage, chauffage progressif jusqu'à la température de réduction, conditions du traitement réducteur devraient constituer les divers stades d'un travail complet. Ce travail est en cours, mais son ampleur exigera encore un long effort et dans le présent chapitre ne seront donnés que les premiers résultats déjà acquis.

Le plus grave défaut présenté par certaines de nos préparations a été une absence presque complète d'activité se traduisant par l'absence de toute montée de température lors de la mise en marche et par un taux de contraction voisin de l'unité. Le changement de la température de réduction n'a pas modifié cette inactivité. La comparaison avec une autre préparation reconnue active antérieurement, nous a d'autre part assuré que nos réactifs demeuraient incapables d'empoisonner tout catalyseur.

Les produits chimiques de départ étant également demeurés les mêmes, la cause de ce manque d'activité devait être recherchée dans l'une des opérations de la préparation elle-même. Nous avons immédiatement pensé à incriminer le lavage, opération toujours délicate et qui l'est ici encore davantage puisqu'à la masse d'un précipité gélatineux s'ajoute la kieselguhr très fin sélectionné comme support.

Notre méthode initiale de fabrication était calquée sur une recette industrielle dont elle ne se différençait que par l'emploi de quantités de réactifs, solvants et eau de lavage beaucoup plus faibles, toutes réduites dans le même rapport. Mais il est aisément concevable que dans de telles conditions le lavage risque d'être peu efficace.

Ceci nous a conduit à procéder à des lavages plus poussés de nos précipités. Nous avons ainsi obtenu une série de catalyseurs assez actifs mais qui ne présentent jamais une période de démarrage importante. Lors de la mise en marche d'une expérience à 175°, la pointe de température est comprise entre 200 et 210° mais elle ne dure pas longtemps et la production d'huile s'observe assez rapidement.

Nous avons alors voulu examiner l'effet d'un lavage aussi complet que possible. Pour cela une préparation a été divisée en deux parties égales. La première a été soumise à de nombreux lavages sur Büchner avec de grandes quantités d'eau. Bien avant l'arrêt de ce lavage, le filtrat était devenu neutre à la phénolphthaléine. La seconde moitié fut soumise à une extraction par l'eau au Soxhlet.

La première fraction expérimentée avec le gaz de synthèse à un débit de quatre litres à l'heure à 175° se comporte comme les catalyseurs précédents : élévation de température de courte durée, début rapide de la synthèse Fischer.

L'autre fraction ne fait preuve d'aucune activité. Mais il faut signaler que lors de l'extraction au Soxhlet, une partie notable des ions nickel a été solubilisée.

Ces résultats peu encourageants nous ont amené à abandonner la méthode de lavage sur Büchner pour la méthode suivante. Après chaque filtration, le catalyseur est remis en suspension dans 600 cm³ d'eau distillée, agité et filtré. Cette opération est répétée un certain nombre de fois.

Un catalyseur ainsi obtenu a été divisé en deux parties dont la première a été expérimentée telle quelle après séchage et réduction. Avec cette fraction la synthèse Fischer démarre rapidement et on n'observe aucun maximum net de température lors de la mise en marche.

La seconde fraction a été, après séchage à l'étuve, soumise à un nouveau lavage à froid durant lequel on a fait passer lentement à travers le catalyseur étalé en mince couche, dix litres d'eau distillée. Cette fraction a donné lieu à une période de démarrage très prolongée et la synthèse Fischer n'a pris de l'importance qu'au bout de plusieurs jours.

A ce stade de nos travaux nous sommes à même d'obtenir par le procédé du double lavage des catalyseurs dotés, immédiatement après la réduction, d'une forte activité hydrogénante qui a pour conséquence une longue période de démarrage. Nous savons aussi obtenir des catalyseurs un peu moins actifs par un lavage simple et éviter ainsi une période importante de démarrage.

A la lumière de cette explication, il nous a été possible de reconsidérer des séries d'expériences qui avaient conduit à des résultats un peu différents. Nous avons ainsi constaté que les catalyseurs dont le lavage avait été assez poussé pour donner lieu à une période prolongée de démarrage, s'opposaient longtemps, voir de manière permanente, à la participation du méthane à la synthèse Fischer. Cela n'est pas pour surprendre puisque cette période de démarrage est due à une trop forte activité hydrogénante initiale se traduisant par la production de méthane. Il est normal que tant que cette propriété catalytique subsiste, le catalyseur engendre du méthane dans la synthèse et ne puisse en consommer.

Par contre les catalyseurs moins hydrogénants initialement et ne donnant lieu qu'à des périodes de démarrage peu prononcées et de courte durée, sont ceux qui permettent la participation du méthane.

Le lavage ayant pour but l'élimination aussi complète que possible des ions potassium de notre réactif précipitant, nous avons donc procédé à une étude aussi systématique que possible de cette élimination, tout en demeurant dans le cadre des préoccupations guidant nos travaux antérieurs. Une étude plus complète fera l'objet de nos recherches ultérieures.

Nous avons tout d'abord cherché à doser l'alcalinité restante de nos catalyseurs. Mais il faut souligner tout de suite que de tels dosages n'ont qu'une valeur comparative. Certains constituants de nos préparations, l'alumine ainsi qu'une certaine fraction du kieselguhr, sont susceptibles de se combiner aux oxydes alcalins et toute tentative d'élimination des ions alcalins par extraction ou lavage ne peut qu'entraîner un partage de ces ions entre le solvant et les oxydes acides.

La méthode utilisée est la suivante. Cinq grammes de catalyseur séché à l'étuve et finement broyé sont mis en suspension dans 25 cm³ d'eau distillée. On agite pendant une heure et filtre sur Buchner le liquide décanté. L'opération est répétée sept fois; à la dernière opération, on verse précipité et liquide sur Büchner et lave encore avec 50 cm³ d'eau. L'ensemble des eaux de lavage est évaporé jusqu'à ne plus avoir qu'un volume d'environ 50 cm³ et on dose par l'acide chlorhydrique N/100 en présence de phénolphthaléine. Evaluées en pourcentage de carbonate de potassium dans le catalyseur, les quantités d'ions alcalins trouvées dans les solutions finales varient, selon le catalyseur examiné, de 0,1 à 0,4 %. Il faut souligner que pour tous ces catalyseurs, l'eau de lavage avant séchage était neutre à la phénolphthaléine.

La méthode précédente est loin de faire passer en solution tous les ions alcalins retenus par le catalyseur. En effet un échantillon qui n'avait révélé ainsi qu'une teneur en "carbonate de potassium" de 0,1 %, a été soumis à une extraction au Soxhlet et cette technique plus brutale a permis de retirer une teneur de 0,5 %.

Nous avons alors effectué une série d'expériences sur des catalyseurs dont l'alcalinité avait été définie par la méthode qui vient d'être décrite, afin de déterminer plus nettement le rôle de cette "alcalinité" du catalyseur. Dans toutes les expériences ci-après, les conditions expérimentales sont les mêmes : gaz de synthèse et méthane en volumes égaux au débit de quatre litres à l'heure (pour une ampoule de catalyse de 40 cm³), température initiale de 175°.

Il nous faut signaler qu'au cours de cette série de préparations de catalyseurs, nous avons été amenés à changer le kieselguhr servant de support. Nous utilisions jusqu'alors un produit d'origine inconnue et assez grossier que nous sélectionnions nous-mêmes par sédimentation puis centrifuga-

tion après l'avoir soumis à des lavages acides. Nous avons ensuite employé un kieselguhr américain appelé "Filter Cell" sélectionné par la firme Johns Manville Corp. qui nous l'a fourni. C'est un produit non calciné dont les grains ont un diamètre moyen de 1 à 2 microns. Sa surface spécifique est d'environ 30 m^2 au gramme et sa densité apparente 0,15. C'est à partir du catalyseur C.I.36 que ce guhr a été substitué à notre produit antérieur.

A - CATALYSEUR C.I.33.

Cet échantillon n'a été, après précipitation et ébullition, soumis qu'à quatre lavages par 600 cm^3 d'eau distillé. Il se révèle capable d'abandonner 0,4 % de son poids d'ions alcalins évalués en carbonate de potassium par la méthode précédente.

Il est très peu actif. Le taux de contraction demeure aux environs de 0,95 et l'effet thermique est à peine décelable. On observe une légère consommation de méthane 24 heures après la mise en route, mais cette consommation ne se maintient pas.

B - CATALYSEUR C.I.35.

Ce catalyseur est lavé 6 fois, toujours avec la même quantité d'eau et le dosage donne une alcalinité extractible à froid correspondant à 0,1 % de carbonate de potassium. Il est plus actif; l'élévation de température au début de l'expérience de synthèse est de 10° , le taux de contraction de 0,9. La consommation de méthane s'observe le second jour et se maintient.

C - CATALYSEUR C.I.36.

Lavé d'abord huit fois avec la quantité habituelle d'eau, ce catalyseur est après séchage lavé à nouveau avec dix litres d'eau. Il n'a plus d'alcalinité dosable par notre méthode. Comme le kieselguhr américain était employé pour la première fois, ce lavage poussé devait nous permettre de comparer les catalyseurs soutenant ce nouveau support avec ceux aussi bien lavés contenant l'ancien kieselguhr.

Aussi a-t-il été expérimenté différemment des deux échantillons précédents. Dans une première expérience à 175° avec le gaz de synthèse pur, la température s'élève de 175° à 230° au moment de l'envoi des réactifs, et une longue période de démarrage précède la production d'huile. Ce com-

portement est bien celui obtenu avec les anciens catalyseurs aussi soigneusement lavés.

Une seconde expérience avec le mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$ a été alors réalisée sur une autre fraction de ce catalyseur. Pour tenter de minimiser la production initiale de méthane que donnent de telles masses de contact même avec ce mélange, l'expérience a été commencée à la température anormalement basse de 150° et la température a été progressivement augmentée de manière à éviter toute pointe de température dans la colonne de catalyseur et à ne jamais dépasser 175° . Malgré ces précautions, la réaction a toujours produit du méthane au lieu d'en consommer.

Ainsi se trouve confirmé le fait qu'un catalyseur doté initialement d'un fort pouvoir hydrogénant est incapable de faire participer le méthane à la synthèse Fischer.

D - CATALYSEUR C.I.38.

Lavée huit fois à l'eau distillée, cette préparation a une alcalinité trop faible pour être décelée par notre méthode. Elle doit être intermédiaire entre celle du catalyseur C.I.35 et celle du C.I.36.

Le mélange en volumes égaux de méthane et de gaz de synthèse est envoyé au débit habituel quand la température de l'enceinte de catalyse est de 165° seulement de manière à ce que l'échauffement initial ne porte pas le catalyseur à plus de 180° .

L'expérience a été poursuivie pendant quinze jours. Au cours de la première semaine, les résultats analytiques révèlent une alternance de consommation et de production de méthane. Durant la seconde semaine, ce réactif est régulièrement consommé.

Il est donc clair que les propriétés catalytiques de nos masses de contact dépendent assez directement de leur teneur en ions alcalins. Une teneur un peu élevée supprime toute activité. A l'extrémité opposée, un catalyseur très bien lavé fait preuve, juste après réduction, d'un pouvoir hydrogénant tel qu'ils'échauffe fortement et risque d'atteindre le domaine de températures où seul le méthane peut encore se former, et de s'y maintenir longtemps. Une mise en marche à température anormalement faible, lentement élevée par la suite, ou l'utilisation de gaz dilués permettent d'éviter une longue période de démarrage qui risque toujours d'être néfaste à une activité durable.

Ce sont de tels catalyseurs qui sont utilisés dans le procédé industriel.

Par contre, des catalyseurs un peu moins bien lavés et qui contiennent sûrement des doses très faibles d'ions alcalins, ont encore une activité satisfaisante dans la synthèse Fischer et ils offrent le double avantage d'une part de ne pas donner lieu à une période de démarrage aussi importante, d'autre part d'être aptes à faire participer le méthane à cette synthèse.

Le présent travail ne suffit du reste pas à définir complètement le rôle exercé par ces traces d'ions alcalins. Mais si la présence de très faibles doses d'oxyde de potassium dans nos catalyseurs capables de faire réagir le méthane avec le gaz de synthèse paraît indispensable, comme est nécessaire la présence de thorine ou d'alumine, il est encore trop tôt pour avancer une explication du rôle de chacun des nombreux constituants d'un catalyseur Fischer.

Diagrammes de rayons X et mesures de surface spécifique ont montré, comme nous l'avons vu au début de cet exposé, que les masses de contact du type de celles expérimentées ici sont des combinaisons plus ou moins stables et assez sérieusement modifiées par le traitement thermique en atmosphère réductrice appelé réduction.

Tout constituant apte à se combiner - et c'est le cas des oxydes alcalins - ne peut manquer d'intervenir dans ces réactions qui, au cours de l'élaboration, changent plus ou moins la nature des composés présents.

Les quelques résultats qui se dégagent des expériences résumées dans le présent chapitre ne peuvent que servir de base à une investigation systématique sur les méthodes de préparation des catalyseurs Fischer.

o
c o
o

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons établi, confirmé ou précisé un certain nombre de faits concernant les propriétés des catalyseurs Fischer vis à vis du gaz de synthèse et des hydrocarbures aliphatiques. A la lumière de ces résultats, il est possible d'apporter quelques précisions sur le mécanisme de l'intervention de ces masses de contact.

I - L'aptitude du méthane à participer à la synthèse Fischer en présence de catalyseurs convenablement préparés, confirme pleinement le mécanisme de formation des chaînes aliphatiques par polymérisation des groupements méthylènes. Dans la synthèse normale, ces groupements résultent de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone selon :



En présence de méthane, l'adsorption dissociante de ce gaz fournit un appoint de radicaux CH_2 qui ne peuvent manquer de participer à la polymérisation.

Certaines masses de contact se sont montrées incapables de provoquer cette participation. Ce sont les catalyseurs qui transforment presque exclusivement le gaz de synthèse en méthane durant une longue période de démarrage. Il est logique de voir dans l'apparition d'une période de démarrage, l'indice d'un pouvoir hydrogénant plus fort de ces catalyseurs, bien que cette période concerne un domaine de température supérieur à celui de la synthèse Fischer.

Par une étude des adsorptions activées de nos catalyseurs dans le même intervalle de température, Goepfert ⁽¹¹⁾ a différencié ces masses de contact en deux catégories. D'une part celles qui adsorbent le méthane et l'hydrogène avec une affinité sensiblement égale entre 160 et 190°. D'autre part, celles qui ont une affinité beaucoup plus grande pour l'hydrogène que pour le méthane. Les premières sont celles qui nous ont permis de faire réagir le méthane, alors que les secondes se sont révélées incapables de consommer du méthane qui se forme au contraire constamment aux dépens d'une fraction plus ou moins grande du gaz de synthèse.

C'est donc bien à une limitation assez stricte de l'affinité du catalyseur pour l'hydrogène que l'on doit de pouvoir faire jouer au méthane le

rôle de réactif dans la synthèse Fischer. Et l'explication de ce fait est évidente. Une surface trop avide d'hydrogène ne laisse que peu de place à l'adsorption dissociante du méthane. Dans ce cas, en phase adsorbée, les atomes d'hydrogène, d'une part concurrencent efficacement les fragments de la molécule de méthane dans la réduction de l'oxyde de carbone, d'autre part hydrogènant en méthane les radicaux CH_2 résultant de cette réduction et s'opposent ainsi à la polymérisation de ces radicaux.

II - Nos expériences montrent clairement qu'il convient de faire une nette distinction entre la période de démarrage durant laquelle le catalyseur favorise préférentiellement ou même exclusivement la réaction de Sabatier, et les autres conditions de marche de la catalyse où l'emportent nettement les réactions Fischer.

La période de démarrage n'est observée que lorsque le catalyseur a subi un échauffement tel qu'il se trouve porté au delà de 220 ou 230° . De ce fait, la limite supérieure du domaine de température où sont réalisables les réactions Fischer est presque atteinte ou même dépassée et il est normal que ces réactions fassent place à celle de Sabatier et qu'on n'obtienne plus comme hydrocarbure que du méthane.

Ici encore, il convient de rappeler les travaux de Goepfert ⁽¹¹⁾ qui révèlent que dès 200° nos catalyseurs donnent lieu à une remontée des isobares d'adsorption d'hydrogène, indice de l'apparition d'un nouveau processus d'adsorption activée de ce réactif. Cette adsorption prend progressivement de l'importance et, dès $220-230^\circ$, le volume d'hydrogène adsorbé est, à la même pression, très supérieur à celui condensé à $175-190^\circ$. Cette augmentation de concentration de l'adsorbat en hydrogène et le changement de l'état énergétique des molécules de ce gaz fixées sur le catalyseur doivent avoir pour conséquence une hydrogénation plus poussée de l'oxyde de carbone conduisant exclusivement au méthane.

Toutes les méthodes susceptibles de limiter l'échauffement, abaissement de température, réduction de débit, diminution des concentrations d'hydrogène et d'oxyde de carbone, se sont révélées aptes à minimiser la période de démarrage, voir à la supprimer. Elles permettent au catalyseur fraîchement réduit, c'est à dire n'ayant encore subi aucune variation d'activité et plus encore aucune modification chimique (carburation) susceptible de se produire au cours de son emploi, d'engendrer des chaînes aliphatiques de

préférence au méthane.

III - Ce sont donc, soit les mêmes centres actifs, soit des centres actifs différents mais de même nature, qui sont responsables entre 170 et 200° de la formation d'hydrocarbures en chaînes et, au delà de 220-230° de la production exclusive de méthane.

Toutefois le catalyseur fraîchement réduit a manifestement des propriétés nettement différentes de celles dont il fait preuve après un certain temps de fonctionnement. Au début de son emploi son activité est nettement plus grande puisqu'il est susceptible de s'échauffer fortement du fait des réactions qu'il provoque, quand on n'a pas recours aux méthodes propres à éviter cet emballement. Au contraire le catalyseur déjà utilisé depuis un certain temps ne présente aucun risque d'emballement même quand il travaille dans les conditions qui entraîneraient à coup sûr son échauffement juste après réduction.

Il est donc évident qu'au bout d'un certain temps, le nombre de centres actifs par unité de surface qui participent activement à la transformation du gaz de synthèse, est considérablement réduit. L'emploi, à l'échelle industrielle, de vitesses spatiales horaires aussi anormalement faibles que 125 à 100 pour un catalyseur encore peu âgé, et de 50 pour le même catalyseur travaillant depuis quelques semaines, est une confirmation de ce fait. Dans la synthèse Fischer on utilise des catalyseurs qui n'ont presque plus de centres actifs, des catalyseurs que l'on pourrait qualifier de presque complètement empoisonnés.

Le catalyseur subit forcément une certaine évolution au cours de la synthèse. Cette évolution est sûrement bien plus rapide durant la période de démarrage, qui ne peut prendre spontanément fin qu'en raison même d'une baisse importante d'activité.

La seule interprétation proposée de cette évolution d'activité, le fut par Craxford ⁽⁹⁾ qui invoque la transformation partielle en carbure des atomes superficiels du métal. Nos expériences de carburation totale ou partielle de catalyseurs fraîchement réduits, que viennent étayer celles de Hofer ⁽²³⁾, n'apportent aucune confirmation à cette hypothèse. Toute carburation, même très limitée, inhibe fortement les réactions de la synthèse Fischer.

Il convient cependant d'être extrêmement prudent dans ce domaine. Nos expériences avec des catalyseurs contenant des doses très faibles d'ions al-

calins nous ont montré que de telles doses suffisent à modifier beaucoup, voir à supprimer l'activité catalytique. L'évolution au cours de la période de démarrage peut être due à des changements encore plus faibles subis par tel constituant du catalyseur.

Pour trancher un tel problème, il faudrait avoir des renseignements beaucoup plus précis sur les constituants des masses de contact relativement très complexes utilisées dans la synthèse Fischer. Or, on connaît encore très peu de choses dans ce domaine et le moment n'est pas encore venu de présenter une explication logique et complète.

o
c o
o

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - SABATIER et SENDERENS, C.R., 1902, t.134, p.514. Ann.Chim.Phys., 1905, (8) t.4, p.424.
- 2 - FISCHER et TROPSCH, Brennst.Ch., 1923, t.4, p.276; 1924, t.5, p.201; 1925, t.6, p.265, 1926, t.7, p.97.
FISCHER et PICHLER, Brennst.Ch., 1939, t.20, p.41, 221.
- 3 - FISCHER et PICHLER, Brennst.Ch., 1931, t.12, p.365.
- 4 - FISCHER, Oel und Kohle, 1943, t.39, p.517.
- 5 - HALL, J.Inst.Fuel, février et avril 1947.
HAENSEL, rapport n° 284 de l'armée américaine, 1945.
- 6 - VISSER et DE LANGE, De Ingenieur, 1946, t.58, n°26, p.24.
- 7 - CRAXFORD, J.Soc.Chem.Ind., 1947, t.66, p.440.
- 8 - TEICHNER, C.R., 1947, t.225, p.1337.
- 9 - CRAXFORD, Trans.Far.Soc., 1939, t.35, p.946; 1946, t.42, p.577, 580.
- 10 - PRETTRE et GOEPFERT, C.R., 1947, t.225, p.681, 737.
- 11 - GOEPFERT, Thèse, Lyon, 1947.
- 12 - FUJIMURA et TSUNEOKA, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 1933, t.37, Suppl., p.704; Sc.Pap.Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo, 1934, t.25, p.127.
- 13 - TSUNEOKA et MURATA, Sc.Pap.Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo, 1935, t.28, p.48.
- 14 - PRETTRE, Cahiers Phys., 1941, t.1, p.73.
- 15 - PRETTRE, Rev.Inst.Fr.Petr., 1947, t.2, p.131, 195.
- 16 - PRETTRE, EICHNER et PERRIN, C.R., 1947, t.224, p.278.
- 17 - CRAXFORD, Fuel in Sc.& Pract., 1947, t.26, p.119.
- 18 - ANDERSON, KRIEG, SELIGMAN et O'NEILL, Ind.Eng.Chem., 1947, t.39, p.1548.
ANDERSON, HALL, HEWLETT et SELIGMAN, J.Am.Chem.Soc., 1947, t.69, p.3114.
ANDERSON, KRIEG, SELIGMAN et TARN, Ind.Eng.Chem., 1948, t.40, à paraître
ANDERSON, HALL et HOFER, J.Am.Chem.Soc., 1948, t.70, p.2465.
ANDERSON, HALL, KRIEG et SELIGMAN, à paraître au J.Am.Chem.Soc.
ANDERSON, KRIEG, FRIEDEL et MASON, - d°-
- 19 - PROSEN et ROSSINI, J.Res.Nat.Bur.Stand., 1945, t.34, p.263.
PROSEN, PITZER et ROSSINI, J.Res.Nat.Bur.Stand., 1945, t.34, p.403.
WAGMAN, KILPATRICK, PITZER et ROSSINI, J.Res.Nat.Bur.Stand., 1945, t.34, p.143.

- 20 - H.S. TAYLOR, Communication personnelle (Septembre 1948).
- 21 - P.H. EMMETT, Communication personnelle (Septembre 1948).
- 22 - BAHR et JESSEN, Ber., 1930, t.63, p.2227.
- 23 - HOFER et PEEBLES, J.Am.Chem.Soc., 1947, t.69, p.893, 2497.
WELLER, HOFER et ANDERSON, J.Am.Chem.Soc., 1948, t.70, p.799.
- 24 - TSUNEOKA et MURATA, J.Soc.Chem.Ind., 1937, t.40, Suppl.p.478.

o
o o
o

TABLE DES MATIERES

	Pages
CHAPITRE PREMIER.	
Procédés actuels de synthèse aliphatique	4
CHAPITRE SECOND.	
Technique expérimentale	11
CHAPITRE TROISIEME.	
Participation du méthane à la synthèse Fischer	22
Essais à 190°	23
Essais à 175°	32
CHAPITRE QUATRIEME.	
Etude de la période de démarrage des catalyseurs Fischer..	39
Essais à 190°	40
Essais à 175°	43
Essais à 175° avec deux ampoules de catalyse	49
Mesure des effets thermiques de la synthèse	54
Influence d'une carburation préalable du catalyseur..	62
CHAPITRE CINQUIEME.	
Influence des conditions d'élaboration des catalyseurs sur leur activité	72
CONCLUSIONS.....	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	83



Seconde Thèse

PROPOSITIONS

DONNEES PAR LA FACULTE.

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE

DES EQUILIBRES CHIMIQUES RESULTANT DE PLUSIEURS

REACTIONS INDEPENDANTES ET SIMULTANEEES

APPLICATION A CERTAINS PROCEDES DE FABRICATION DU GAZ DE SYNTHESE

Lu et accepté :

membres du jury :

MM. PRETTE,
PARIS,
COLONGE.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lyon
M. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer,

Lyon, le 14 Décembre 1948

Pour le Recteur et par Délégation

Le Vice-Président du Conseil de l' Université

M. DOUIN.

